Enzyklopädie der technischen Chemie

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

Professor Dr. Fritz Ullmann
Genf

Zweite, völlig neubearbeitete Auflage

Siebenter Band

Kunstharz — Natrium

Mit 318 Textbildern

Urban & Schwarzenberg

Berlin N24
Friedrichstraße 105 B

1931

Wien IX
Frankgasse 4

Druck. Christoph Reisser's Söhne, Wien V.

Zusammenfassende Übersicht

der im siebenten Bande der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ (zweite Auflage) enthaltenen umfangreicheren Abhandlungen mit ihren Verfassern.

Kunstharz ✦ Dr. *F. Pollak*, Wien.
Kunstkorunde ✦ Prof. Dr. *H. Danneel*, Münster (Westf.).
Kunstseide ✦ Direktor Dr. *V. Hottenroth*, Mannheim.
Kunststeine ✦ Prof. Dr. *R. Grün*, Düsseldorf.
Kupfer ✦ Prof. Dipl.-Ing. Dr. *R Hoffmann*, Clausthal im Harz.
Kupferfarben ✦ Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Kupferlegierungen ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Kupferverbindungen ✦ Dr. *W. Siegel*, Berlin.

Lab ✦ Prof. Dr. *W. Grimmer*, Königsberg i. Pr.
Lacke ✦ Direktor Dr. *F. Zimmer*, Berlin.
Lagermetalle, Lagerbronze ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Lebensmittelfarben ✦ Dr. *F. Schaub*, Berlin.
Lederersatz ✦ Ing.-Chem. *G. Durst*, Konstanz.
Legierungen ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Leuchtfarben ✦ Prof. Dr. *L. Vanino*, München.
Leuchtgas ✦ Direktor Dipl.-Ing. Dr. *W. Bertelsmann* und Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.
Linkrusta - Linoleum ✦ Dr. *F. Fritz*, Berlin.
Lipoide ✦ Dr. *B. Rewald*, Hamburg.
Lithium ✦ Prof. Dr. *C. Freiherr v. Girsewald*, Frankfurt a. M.
Lösungsmittel ✦ Dr. *E. Jacoby*, Berlin.
Löten ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Luft, flüssige ✦ Dr. *H. Hausen*, Höllriegelskreuth bei München.
Luftgas ✦ Direktor Dipl.-Ing. Dr. *W. Bertelsmann* und Dr.-Ing. *F. Schuster*, Berlin.
Lüsterfarben ✦ Direktor Dr. *F. Singer*, Berlin.
Lycopodium ✦ Dr. *G. Pinkus*, Berlin.

Magnesium ✦ Geh. Reg.-Rat Dr. *F. Regelsberger*, Nürnberg.
Magnesiumverbindungen ✦ Dr. *H. Friedrich*, Berlin.
Maleinsäure ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Malerfarben ✦ Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. *A. Eibner*, München.
Mangan - Manganfarben ✦ Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Manganlegierungen ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Manganverbindungen ✦ Dr. *W. Siegel*, Berlin.
Manometer ✦ Dr. *H. Rabe*, Berlin.
Maßeinheiten, absolute ✦ Prof. Dr. *H. Danneel*, Münster (Westf.).
Messing ✦ Prof. Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund.
Metallätzung - Metallfärbung ✦ Chem. *G. Buchner*, München.
Metallputzmittel ✦ Dr. *C. Lüdecke*, Berlin.
Metallüberzüge ✦ Dr. *F. Markhoff*, Berlin.
Methan ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.
Methanol ✦ Dr. *G. Bugge*, Konstanz.
Milch ✦ Prof. Dr. *W. Grimmer*, Königsberg i. Pr.
Milchsäure ✦ Dr. *A. Sander*, Berlin.

Mineralfarben ✦ Direktor Dr. *R. Rübencamp*, Dresden.

Mineralwasser ✦ Dr. *W. Lohmann*, Berlin.

Mischen ✦ Dr. *J. Wolff*, Kobe (Japan).

Molybdän - Molybdänlegierungen ✦ Dr.-Ing. *E. Pokorny*, Leipzig.

Molybdänverbindungen ✦ Dr. *Th. Geuther*, Oranienburg.

Mörtelstoffe ✦ Prof. Dr. *H. Kühl*, Berlin.

Motortreibmittel ✦ Chem. Ober-Ing. *W. Ostwald*, Heppenheim an der Bergstraße.

Müllbeseitigung ✦ Baurat *O. Uhde*, Hamburg.

Mutterkornalkaloide ✦ Prof. Dr. *H. Emde*, Basel.

Mykologie, technische ✦ Prof. Dr. *C. Wehmer*, Hannover.

Nährpräparate ✦ Prof. Dr. *O. Gerngroß*, Berlin.

Naphthalin ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel, und Dr. *J. Sielisch*, Berlin.
Hydrierte Naphthaline ✦ *A. Hausamann* und Dr. *A. Krebser*, Basel.

Naphthalinabkömmlinge ✦ Dr. *A. Krebser*, Basel.

Naphthensäuren ✦ Prof. Dr. *F. Ullmann*, Genf.

Natrium ✦ Geh. Reg.-Rat. Dr. *F. Regelsberger*, Nürnberg, und Prof. Dr. *J. Billiter*, Wien.

Außerdem enthält der Band noch — neben den Hinweisen auf andere Stichworte — eine Reihe von kleineren Beiträgen; solche allgemein physikalischen Inhaltes sind von Prof. Dr. *K. Arndt*, Berlin, die Arzneimittel von Dr. *M. Dohrn*, Berlin, alle Farbstoffe von Prof. Dr. *E. Ristenpart*, Chemnitz, die Legierungen von Direktor Dr.-Ing. *E. H. Schulz*, Dortmund, verfaßt.

K

(Fortsetzung)

Kunstharz (synthetisches Harz) ist die Bezeichnung für die harzartigen Produkte, welche auf dem Wege der chemischen Synthese erhalten werden. Sie wurden ursprünglich dazu benutzt, die natürlichen Harze sowie Leinöl und Kautschuk in einigen Anwendungen zu ersetzen. Mit der Zeit ist diese Industrie über das ursprüngliche Ziel hinausgewachsen und zur Herstellung sehr hochwertiger Produkte gelangt, die infolge ihrer hervorragenden Eigenschaften auch an Stelle anderer, wichtiger Natur- und Kunstprodukte verwendet werden. Es steht zu erwarten, daß dieses schon heute für die Technik wichtige Gebiet in Zukunft noch gewaltig an Bedeutung gewinnt, da auch weiterhin eine rasche Entwicklung wahrnehmbar ist. Das „ideale Kunstharz" wäre ein Produkt von der Lichtdurchlässigkeit des Bergkrystalls und der Elastizität des Celluloids. Tatsächlich finden sich heute bereits Kunstharze im Handel, die hiervon nicht mehr allzuweit entfernt sind. — Der großen, wirtschaftlichen Bedeutung des rein empirisch erschlossenen Arbeitsgebietes steht bisher eine ziemlich geringe wissenschaftliche Literatur gegenüber. Es kann daher meist nur die Patentliteratur als Wegweiser dienen, und es ist schwierig, eine scharfe, systematische Einteilung zu treffen.

Das Gebiet der Kunstharze soll in folgende Grundklassen geteilt werden:

1. Kunstharze von der Art des Bakelites.
2. Neue Drechslerstoffe aus Phenolen und Aldehyden.
3. Nichthärtbare Harze aus Phenolen und Aldehyden.
4. Andere Aldehydharze.
5. Andere Phenolharze.
6. Harze aus verschiedenen Ausgangsstoffen.
7. Harze von der Art des Glyptals.
8. Polyvinylverbindungen.
9. Pollopas.

1. Kunstharze von der Art des Bakelites.

Die erste Beobachtung, daß durch Einwirken einer Formaldehydlösung auf Phenol bei Gegenwart einer starken Säure unter heftiger Reaktion eine weiße Masse von weißer bis rötlicher Farbe entsteht, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich ist und in der Hitze verkohlt, hat KLEEBERG (*A.* 263, 283) gemacht. Eine Reinigung der Substanz gelang ihm nicht. — SMITH (*D. R. P.* 112685) versuchte 1899, diese Reaktion zu mäßigen, um ein technisches Produkt herzustellen. Er verwendete als Kondensationsmittel gasförmige Salzsäure in Methylalkohol oder Fuselöl, wobei aber nur dunkel gefärbte Massen entstanden. Bessere Produkte hat LUFT (*D. R. P.* 140552) im Jahre 1902 erhalten. Dieser stellte mittels Säuren ein lösliches, weiß gefärbtes Zwischenprodukt her, das er in Aceton, Alkohol, Glycerin, organischen Säuren od. dgl. auflöste. Die Lösung goß er in Formen und erhitzte diese bis zum Hart- und Unlöslichwerden der Masse, die sich nun auf der Drehbank bearbeiten ließ. In den ausländischen Patentschriften LUFTS ist das Verfahren genauer beschrieben. Beispielsweise erhält man nach dem *F. P.* 320991 eine besondere elastische Masse durch Heißpressen des Materials.

Die Bildung von harzartigen Produkten aus Formaldehyd, Phenol und Alkali ist zuerst 1905 von F. HENSCHKE (*D. R. P.* 157553) erwähnt worden. Bedient man

sich jedoch der HENSCHKEschen Mengenverhältnisse, so erhält man ein wenig haltbares Produkt, das infolge seines hohen Alkaligehaltes beim Liegen bald rissig wird.

H. STORY (*D. R. P.* 173 990) stellte 1906 zuerst bernsteinartige, durchsichtige, unlösliche Kunstharze für Drechslerzwecke technisch her, indem er rohe, englische Carbolsäure mit 40%iger Formaldehydlösung, beispielsweise im Verhältnis 5:3, am Rückflußkühler kochte, bis die Masse eine milchige Beschaffenheit annahm; er führte dann das Kondensationsprodukt in offene Formen über und erhitzte bei 80°, bis das Produkt völlig erhärtete. Durch Zusatz kleiner Mengen von Metallsalzen, Ölen oder Farbstoffen läßt es sich beliebig trüben oder färben. Es ist durch spätere Untersuchungen festgestellt worden, daß sich reine Carbolsäure nach der von STORY angegebenen Methode überhaupt nicht mit Formaldehyd kondensiert, daß vielmehr hier die basischen Verunreinigungen (Pyridin u. s. w.) der rohen Carbolsäure die Kondensation herbeiführen. Nach dem *D. R. P.* 228 639 (KNOLL & Co.) entstehen durch Anwendung neutraler oder alkalisch reagierender Salze als Kondensationsmittel unlösliche, durchsichtige Harze, wenn bestimmte Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Komponenten eingehalten werden. Produkte dieser Art wurden kurze Zeit hindurch unter dem Namen Resinit in den Handel gebracht. Erfinder ist H. LEBACH. Das Verfahren wurde 1910 von der BAKELITE-GESELLSCHAFT, Berlin, übernommen.

L. H. BAEKELAND hat durch systematische Untersuchungen die basische Kondensationsmethode verbessert und die große Industrie der härtbaren Kunstharze geschaffen (ausführlich unter Bakelit, Bd. **II**, 58). Faßt man seine Verfahren zusammen, so lassen sie sich durch folgende Merkmale charakterisieren: Es wird ein Gemisch von Phenolen und Formaldehyd unter Zusatz einer Basenmenge von 0,5 - 10% des verwendeten Phenolgewichtes oder unter Verwendung eines gleichen Gewichtes an basisch wirkenden Salzen kondensiert. Hierbei entstehen zunächst alkohollösliche Zwischenprodukte, die allmählich unlöslicher und schließlich ganz unlöslich und unschmelzbar werden. Zur Beschleunigung der Reaktion wird ein Teil des Prozesses bei einer 100° übersteigenden Temperatur vorgenommen, wobei zur Vermeidung der infolge der erhöhten Temperatur auftretenden Blasenbildung sowie ev. zur Formung der Masse Überdruck verwendet wird. Diese Arbeitsmethoden werden in mannigfaltiger, technisch interessanter Weise ausführlich geschildert (siehe z. B. *D. R. P.* 231 148, 233 803, 237 790, 281 454 und die in Bd. **II**, 62 angeführte Literatur). Über die Darstellung und Verwendung von Bakelit A, B und C s. Bd. **II**, 59 62. Diese Verfahren gestatten die Darstellung zweier verschiedener Arten von technischen Produkten, zunächst die Herstellung der leicht und schwer löslichen Zwischenprodukte, welche nach ihrer Vermischung mit Füllstoffen durch weitere Erhitzung in unlösliche Harze übergehen, ferner auch die Herstellung der unlöslichen Harze in einem kontinuierlichen Prozesse für sich. Die Herstellung der unlöslichen, als Drechslerstoffe verwendbaren Produkte erfolgt fast ausschließlich aus reinem Phenol und Formaldehyd. Zur Herstellung der gefüllten Produkte wird aus Billigkeitsgründen an Stelle des Phenols zumeist das rohe Kresolgemisch verwendet.

Die Verfahren BAEKELANDS erwiesen sich als technisch bedeutsam. Eine Folge war, daß zahlreiche Erfinder seine Arbeitsmethoden zu verbessern und zu umgehen versuchten. Hierdurch ist eine unendliche Patentliteratur entstanden. Der Umstand, daß das Bakelitverfahren aus zwei aufeinanderfolgenden Phasen, der Herstellung des löslichen Zwischenproduktes und der Härtung dieses Zwischenproduktes, besteht, erlaubte es, verschiedene Kondensationsmittel in diesen zwei Verfahrensteilen zur Anwendung zu bringen, wodurch große Variationsreihen entstanden. Obwohl manche dieser Verfahren recht interessant und manche Produkte im Handel sind, ist es unmöglich, in beschränktem Rahmen auch nur den Inhalt derselben in

Schlagworten anzugeben. Sie müssen daher im Original nachgelesen werden. Folgende Verfahren betreffen Variationen der Kontaktmittel bzw. Ausgangsmaterialien:

1. Rein basisch arbeitende Verfahren: *D. R. P.* 358 195, 359 826, 432 252; *D. P. a.* F 52338, P 34632; *A. P.* 1 429 265, 1 584 472, 1 584 473, 1 483 868, 1 462 771, 1 532 952, 1 566 823, 1 579 195, 1 669 674; *E. P.* 153 796, 154 656, 156 151, 158 447, 160 258, 196 265, 205 167, 255 652, 255 692; *F. P.* 520 365, 566 854

2. Basische Kondensation im ersten, saure Kondensation im zweiten Verfahrensteil. *D. R. P.* 214 194, 222 543, 351 104, 384 147; *E. P.* 147 173, 156 675, 159 461, 165 758, 179 586, 182 886, 184 961, 259 046; *F. P.* 520 364, 528 659 und *Zus. P.* 528 442, 573 148, 573 150.

3. Rein sauer arbeitende Verfahren. *D. R. P.* 263 109, 273 261, 407 002, 418 198, 424 951; *A. P.* 1 549 888, 1 592 082; *E. P.* 153 494, 223 636; *F. P.* 564 575; *Ö. P.* 99124.

4. Neutrale oder saure Kondensation im ersten, basische Kondensation im zweiten Verfahrensteil. *D. R. P.* 307 892, 388 766, 432 152; *A. P.* 1 653 302; *E. P.* 191 417 (β-Polyoxymethylen); *Ö. P.* 102 677.

5. Reinigungsverfahren. *D. R. P.* 350 043, 394 253, 431 514, 432 202, 432 203, 432 727; *E. P.* 274 581.

6. Teilweiser oder gänzlicher Ersatz des Formaldehyds durch Furfurol. *D. R. P.* 363 917; *A. P.* 1 398 146, 1 477 870, 1 524 995, 1 591 999, 1 609 506, 1 693 112.

7. Ersatz des Formaldehyds durch andere Aldehyde. *D. R. P.* 364 041, 364 043, 375 638, 382 903 („Orca" von POULENC FRÈRES, Paris, hergestellt mittels Acroleins), 365 626, 388 792, 388 795; *A. P.* 1 470 637, 1 500 303, 1 592 773; *E. P.* 169 347, 183 830; *Ö. P.* 100 564.

8. Andere Ersatzstoffe des Formaldehyds. *A. P.* 1 645 226 (Methylal); *E. P.* 208 193 (Kohlehydrate), 218 638 (Ketone) 218 277.

9. Besondere Verfahren. *D. R. P.* 258 250 (Regeneration), 273 192 (Formaldehydeinwirkung auf Faktis in Phenol), 354 697 (Reduktion der ungesättigten Verbindungen), 359 061 (Trocknung durch Propylalkohol), 362 381 (Glyoxal), 391 072 und *Zus. P.* (Teilalkylierung der Harze u. s. w.); *D. R. P.* 397 315 Alkylendiaryläthan), 456 620 (Abfallverwertung); *A. P.* 1 523 459 (Phenylalkohole plus cyclische Äther mehrwertiger Alkohole), 1 557 521 (Cyclohexanol an Stelle von Phenol), 1 637 512 (Dioxydiphenyläthan + Verbindungen mit Methylengruppen), 1 648 852 (Benzotrichlorid + 3 *Mol.* Phenole + Hexamethylentetramin); *E. P.* 137 291, 137 292, 137 293 (Verkettungsreaktionen der Phenylalkohole), 283 002 (Aktivin als Kondensationsmittel); *Schweiz. P.* 125 012 (Transport durch elektrischen Strom); *F. P.* 588 266 (Reaktionswärmeverwertung) 646 529 (Polymerisation durch kurzwellige Strahlen).

Die in diesen Verfahren entstehenden, löslichen Zwischenprodukte können zu Drechslerstoffen gehärtet oder vor der Härtung mit anderen Materialien vermischt und dann erst auf technische Harze weiterverarbeitet werden. Außer diesen Kondensationen gibt es noch eine große Anzahl von Patenten, die sich so gut wie ausschließlich mit speziellen, technischen Anwendungen der Kondensationsprodukte befassen. Der niedrige Preis und die leichte Herstellbarkeit der Zwischenprodukte, die Widerstandsfähigkeit der Endprodukte gegen Wasser und Säuren sowie deren bactericide Wirkungen und andere aus ihrer Konstitution sich ergebenden Eigentümlichkeiten haben es ferner ermöglicht, neue, praktische Resultate zu erhalten. Die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden, wie auch deren Sulfosäuren, finden sich daher als Hilfskörper in einer großen Anzahl von Patenten angeführt. Zum Teile enthalten die letzteren auch neue Herstellungsverfahren. Im folgenden wird eine Übersicht über diese Verfahren, geordnet nach der hauptsächlichen Verwendung, gebracht.

1. Desinfektion. *D. R. P.* 99570, 120 558, 157 553, 157 554, 200 064, 274 875, 310 282, 344 241, 393 283; *D. P. a.* C 23494, H 46423; *A. P.* 1 588 164.

2. Pflanzenschutzmittel. *D. R. P.* 365 745, 384 354, 407 576, 419 460; *F. P.* 531 796.

3. Papierleimung. *D. R. P.* 303 925, 303 926, 305 525, 307 694, 338 396.

4. Kitte. *D. R. P.* 402 130, 405 135; *A. P.* 1 571 447; *E. P.* 208 132.

5. Kautschukmassen. *D. R. P.* 305 624, 342 365, 351 104, 384 147; *A. P.* 1 409 275, 1 493 062, 1 557 318, 1 692 856; *E. P.* 171 803, 176 404, 176 405, 193 524, 214 124, 223 873, 519 331, 537 408; *F. P.* 629 644; *Ö. P.* 82803, 83275.

6. Phonographenmassen. *E. P.* 176 828, 225 953, 295 228; *F. P.* 629 885, 993 897.

7. Kunsthölzer. *D. R. P.* 402 707; *A. P.* 1 690 159; *E. P.* 184 164; *Schweiz. P.* 107 630.

8. Bremsmassen. *A. P.* 1 418 607, 1 498 386, 1 590 079, 1 672 538; *E. P.* 188 012.

9. Isolations- und Preßmassen. *D. R. P.* 320 160, 380 596, 458 105, 462 838, 466 053; *A. P.* 1 559 846, 1 574 842, 1 586 850, 1 593 579, 1 645 693; *E. P.* 111 664, 166 916, 218 793, 195 559, 231 431, 259 252, 293 436, 298 793; *Schweiz. P.* 86632, 95192, 109 561; *F. P.* 517 832, 547 450, 563 777, 602 428, 638 887; *Norw. P.* 44578.

10. Überzugsmassen. *D. R. P.* 346 570; *A. P.* 348 618, 350 819, 359 226, 282 749, 1 448 386, 1 673 797; *E. P.* 171 369, 215 722, 590 756; *Schweiz. P.* 91801; *F. P.* 598 550; *Ö. P.* 103 905.

11. Veredelung von Textilfasern. *D. R. P.* 305 525, 318 509, 327 399, 339 301, 339 495, 350 043, 431 846; *A. P.* 1 557 730; *E. P.* 291 473, 291 474; *Schweiz. P.* 93815.

12. Lederappretur. *D. R. P.* 339 495; *F. P.* 580 565.
13. Glas- und Porzellanersatz. *D. R. P.* 339 905, 428 951; *E. P.* 223 461; *F. P.* 519 537, 563 777 und *Zus. P* 586 303.
14. Zahntechnik. *E. P.* 260 319, 261 447; *F. P.* 528 659 und *Zus. P.* 25099, 526 653 (Z 24925).
15. Kunstgewerbe. *E. P.* 303 103; *F. P.* 639 331; *Ö. P.* 108 680.
16. Neue Firnisse und Lacke. *A. P.* 1 632 113, 1 633 976, 1 640 562, 1 679 322, 1 680 408, 1 684 142; *E. P.* 276 417, 302 098.

Phenolharze dienen auch für die Herstellung von Flaschen zur Aufbewahrung von Flußsäure.

Über die Eigenschaften und Verwendung der sulfurierten Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden (Dioxydiarylmethansulfosäuren), die als wertvolle Gerbstoffe (Neradol) im Handel sind, s. Bd. V, 684, unter Gerberei; s. auch FRIEDLÄNDER **12**, 555; **13**, 623ff; **14**, 567.

Die Schutzfrist für die alten deutschen BAKELITE-Patente zur Herstellung technischer Massen endet infolge der Verlängerung der Patentdauer erst in den Jahren 1931 und 1932, während sie in den meisten anderen Staaten bereits im Jahre 1926 zu Ende ging. Infolge der Vernichtung des *D. R. P.* 281 454 im Jahre 1921 (POLLAK kontra BAKELITE) wurde jedoch die Verwendung von alkalischen Kondensationsmitteln in Deutschland frei. Dadurch entstand eine unabhängige deutsche Kunstharzindustrie. Auch in Österreich und der Tschechoslowakei gründeten sich derartige Betriebe. Kunstharze für Drechslerzwecke aus Phenolen und Formaldehyden sind die folgenden:

Ambrasit (AMBRASITWERKE GES. M. B. H., Wien). – Dekorit (DR. F. RASCHIG, Ludwigshafen). - Faturan (DR. HEINRICH TRAUN & SÖHNE, Hamburg). Herolith, Ornalith (HEROLD A. G., Hamburg). Juvelith (KUNSTHARZFABRIK DR. FRITZ POLLAK, GES. M. B. H., Wien). -- Koraton (WEDIG & REUSS, Eilenburg). Resan, Resanit (KUNSTHARZFABRIK RESAN, Mosbierbaum). Solith (TSCHECHOSLOVAKISCHE KUNSTHARZFABRIK, Olmütz). - Utilith (DEUTSCHE ROHSTOFFINDUSTRIE, Augsburg). Kunstharz (REITER, SERETH, Tschechoslowakei).

Ferner seien erwähnt: Agatine (L'AGATINE, Paris). Durolit (SOC. DU DUROID, Enghien). Formite (DAMAR LACQUEUR CO. LTD., London).

In den Vereinigten Staaten haben sich die ehemals selbständigen Produzenten zur BAKELITE CORP. zusammengeschlossen, welche nunmehr die Artikel der drei vereinigten Firmen unter dem Namen Bakelite, Condensite und Redmanol in den Handel bringt. Da, wie schon erwähnt, die BAKELITE-Patente zur Herstellung von Heißpreßstücken im Ausland bereits abgelaufen sind, so werden die technischen Harze nunmehr auch von anderer Seite unter dem Namen Resinol-Preßharz (DR. RASCHIG), Neoresit (NOWAK, Bautzen) ausschließlich für den Export nach patentfreien Staaten erzeugt.

Alle Drechslerstoffe dieser Art werden im wesentlichen nach ähnlichen Grundsätzen hergestellt. Es wird 1 *Mol.* Phenol mit 1 *Mol.* Aldehyd unter Zusatz von Basen kondensiert. Derartige Kondensationsprodukte enthalten stets Spuren freien Phenols; sie sind daher nicht völlig lichtecht. Überdies zeigen sie eine gewisse Sprödigkeit, weshalb sie auf mechanischen Drehbänken nicht leicht bearbeitet werden können. Ihr *spez. Gew.* ist 1,22 – 1,27.

2. Neue Drechslerstoffe aus Phenolen und Aldehyden.

Einige neue Produkte, die in jüngster Zeit herauskamen, bieten dem älteren Artikel gegenüber bedeutendere Vorteile als Drechslerstoffe. Es sind das die Artikel:

Ivoit (DR. FRITZ POLLAK); Ivorax, Marbolith, Elastolith (HEROLD); Leukorith (DR. F. RASCHIG); Trolon (RHEINISCH-WESTFÄLISCHE SPRENGSTOFF A. G., Troisdorf); Ultrasit (AMBRASITWERKE).

Diese weiß oder bunt gefärbten, undurchsichtig bis opalartig durchscheinenden Drechslerstoffe sind vergleichsweise sehr gut lichtecht und wesentlich weniger spröde und daher leicht auch mit der Maschine bearbeitbar. Sie haben das *spez. Gew*

1,30—1,35. Infolge dieser Eigenschaften finden sie wachsende Verwendung zur Herstellung von Billardbällen, Klaviertasten, Messergriffen u. dgl. Das Verfahren ist unter anderm durch die österr. Anm. A 1430/26 (OSTERSETZER und POLLAK, übertragen auf KUNSTHARZFABRIK DR. POLLAK) geschützt. Die Kondensation wird hier in anderem Mengenverhältnis als bei den bakelitartigen Produkten vorgenommen (1 *Mol.* Phenol zu 2,5 *Mol.* Formaldehyd). Dies gelingt nur infolge Verwendung stark alkalischer Kondensationsmittel. Hierauf wird in saurer Lösung gehärtet. Die fertigen Produkte, die unzweifelhaft eine andere chemische Konstitution als die Produkte von der Art des Bakelites haben, enthalten noch einige Prozente freien Formaldehyds, sind aber nach Bearbeitung geruchlos. Ähnliche Produkte unter Zusatz von Harnstoff, Thioharnstoff, Toluolsulfamid schildern die *E. P.* 264 601 und 280 520.

Die Produkte Juvelith bruchfest (DR. FRITZ POLLAK) und Vigorith (DR. F. RASCHIG) sind von ähnlicher Art; es ist jedoch hier der freie Formaldehyd beseitigt. Aus diesem Grunde zeigen diese Körper aber nicht mehr die helle Farbe der erstgenannten Artikel bei übrigens ähnlichen Eigenschaften. Das Verfahren zu ihrer Herstellung ist noch nicht veröffentlicht.

Das bei weitem schönste dieser neuen Produkte ist der erst vor kurzem auf dem Markte erschienene Drechslerstoff Schellit (DR. FRITZ POLLAK). Es ist ein farbloses oder künstlich gefärbtes oder getrübtes Produkt von hoher Lichtechtheit, bedeutender Elastizität und guter Bearbeitbarkeit, das für manche Zwecke bereits an Stelle von Celluloid und Glas Verwendung findet. Das Produkt wird in Blöcken, Platten, Stangen und Rohren gehandelt. Sein *spez. Gew.* ist 1,33. Das Herstellungsverfahren ist im *F. P.* 653 354 (OSTERSETZER U. RIESENFELD) beschrieben. Es ist hier geglückt, die getrübten Produkte von der Art des Ivoits durch Anwendung geeigneter Kondensationsmittel vollständig zu klären. Unerwartet ist insbesondere die vollständige Farblosigkeit dieser Produkte.

3. Nichthärtbare Harze aus Phenolen und Aldehyden.

L. BLUMER (*D. R. P.* 172 877) stellte im Jahre 1902 durch Einwirkung organischer Oxysäuren auf ein Gemisch von 1 *Mol.* Phenol und 1 *Mol.* Formaldehyd ein Kondensationsprodukt her, das in Alkohol, Äther, Aceton und Natronlauge löslich war. Das Produkt kam unter dem Namen Laccain in den Handel. Dieses Erzeugnis roch jedoch stark nach Phenol und veränderte seine Farbe am Lichte. Bei seiner Verwendung mit anderen Harzen machte sich besonders seine Unlöslichkeit in Benzol und fetten Ölen bemerkbar. Daher bemühten sich spätere Erfinder, das Produkt zu verbessern.

L. SARASON (*D. R. P.* 193 136) kondensierte mit Säuren bei Gegenwart von Harzen oder Harzsäuren und stellte dadurch ein in heißem Benzol lösliches Produkt her. — *Bayer* (*D. R. P.* 201 261) ersetzten das Phenol durch o-Kresol und erhielten so ein weniger riechendes, lichtechteres Produkt (Metakalin). — BLUMER (*D. R. P.* 206 904) erhielt aus o-Kresol und Formaldehyd bei Gegenwart größerer Mengen von Alkalien gleichfalls ein lösliches, geruchloses, schmelzbares Harz, das in Alkoholen, Ketonen und Äther löslich ist. Nach *D. R. P.* 189 262 (FABRIQUE DE LAIRE) erhält man ähnliche Produkte durch direktes Erhitzen von Phenolalkoholen ohne Anwendung von Kondensationsmitteln. Während nach den *D. R. P.* 310 894 und 388 766 (F. POLLAK) eine bestimmte Abart des Trioxymethylens (β-Polyoxymethylen) mit Phenolen ohne Kondensationsmittel exotherm reagiert und damit die Herstellung besonders hoch schmelzender Produkte gestattet, hat AYLSWORTH (*D. P. a.* 21023) gefunden, daß man bei Anwendung von Formaldehydlösung ohne Kondensationsmittel auf 150—200° erhitzen muß, um eine Reaktion herbeizuführen.

Die Harze werden durch Nachbehandlung mit Persulfat und Perborat lichtechter, erhalten aber hierdurch eine braune Farbe (BLUMER, *D. R. P.* 217 560). Als

Kondensationsmittel wird am besten schweflige Säure verwendet (SARASON, *D. R. P.* 219 570). Um ein vollständiges Imitationsprodukt für Schellack hervorzubringen, kondensiert NOA (*D. R. P.* 237 743) unter Zusatz von mit Salpetersäure aufgeschlossener Stärke, Stearin und Harz.

Die mit Hilfe von Säure hergestellten Produkte dieser Art lassen sich durch nachträgliches Erhitzen nicht in unlösliche Harze von der Art des Bakelites umwandeln. Erst bei Einwirkung weiteren Formaldehyds in der Wärme entsteht das plastische Zwischenprodukt und weiterhin ein unlösliches Produkt. Ob durch Kondensation von Phenolen und Formaldehyd härtbare oder nichthärtbare Produkte oder Mischungen beider entstehen, hängt von den Mengenverhältnissen der Mischungsbestandteile und von der Art der verwendeten Kondensationsmittel ab (s. diesbezüglich *D. R. P.* 340 990, BAKELITE-GESELLSCHAFT).

Lösliche, nichthärtbare Kondensationsprodukte dieser Art werden auch heute noch unter dem Namen Novolak (BAKELITE G. M. B. H., Berlin, und BAKELITE CORP., New York), Abalak (DR. FRITZ POLLAK), Schellackersatz K (*I. G.*) u. s. w. in den Handel gebracht. Auch hier wurde vielfach durch Zusätze und durch Ersatz von Phenol und Formaldehyd durch deren Homologe oder durch Änderung der Kondensationsmittel und Reaktionsbedingungen eine Verbesserung des ursprünglichen Verfahrens versucht (s. diesbezüglich *D. R. P.* 234 744, 237 780, 280 648, 396 510, 219 209, 219 728, 301 374, 304 384, 359 001, 362 381, 377 188, 396 510, 414 959, 426 866; *A. P.* 1 473 347; *E. P.* 159 494, 218 254; *F. P.* 472 384, 556 153).

Einen wichtigen, technischen Fortschritt auf diesem Gebiete brachten erst die Verfahren von K. ALBERT und E. BEREND (*D. R. P.* 254 411, 269 659, 281 939, 289 968, 438 371; *D. P. a.* 440 003 u. a), welchen es gelang, aus Phenolen und Formaldehyd auch in Benzol und fetten Ölen lösliche Harze herzustellen und damit erst einen vollen Ersatz für den natürlichen Kopal zu schaffen. Dieser Erfolg wurde durch Zusammenschmelzen der alkohollöslichen Produkte mit Harz-, Öl- oder Fettsäuren, Terpenen, Balsamen u. dgl. bei hohen Temperaturen erzielt, ein Prozeß, bei welchem unter erneutem Wasseraustritt Reste dieser Zusätze in das *Mol.* des Harzes eintreten. Solche Produkte werden unter dem Namen Albertole (in Amerika „Amberolharze") in den Handel gebracht (CHEMISCHE FABRIK DR. KURT ALBERT, Amöneburg). Sie haben sich einen großen Markt erobert, da sie fast geruchlos, gut licht- und luftbeständig und von größerer Elastizität als die harz- und fettfreien Produkte sind. Infolge ihrer Löslichkeit in fetten Ölen sind sie gut mischbar mit Ölfarben. Ihr Erweichungspunkt liegt teilweise höher als der der anderen schmelzbaren Kunstharze.

Albertol 209 L schmilzt erst bei etwa 135°, steht also in dieser Beziehung den besten Kopalsorten nicht nach. Albertol 111 L schmilzt bei 105° und ist leicht löslich in Benzin, Benzol, Öl und Terpentinöl. Der sog. Albertolschellack ist ein guter Ersatz für Naturschellack. Albertol 71 V ist ein härtbarer Ofenlack.

Die Albertolverfahren machen es auch möglich, die sonst fast wertlosen Kunstharzabfälle wieder zu verwenden. Es gelingt nach diesen Verfahren, auch härtbare Produkte herzustellen, die sich in der Heißpresse ähnlich dem Bakelite zu festen Preßlingen verarbeiten lassen.

Dieser technische Erfolg wirkte vielfach anregend. In den *D. R. P.* 340 989, 375 638, 410 858, 468 391; *D. P. a.* B 89317 (BAKELITE-GES.), 364 041 u. *Zus. P.* 365 286, 374 379 u. *Zus. P.* 397 315, 422 910, 470 870, 473 171 (*M. L. B.*), 407 668 (*BASF*), 346 434, 356 223, 356 224, 358 399, 358 400 (*Agfa*), 355 389 (DYNAMIT-NOBEL), *A. P.* 1 677 417; *E. P.* 156 740 (CHEM. FABRIK WORMS); *E. P.* 183 629 (ANDERSEN & MACKAURIN); *F. P.* 518 535 (*Agfa*), *F. P.* 520 319 (BUCHERER), 645 713 und *D. P. a.* 23046 (ELSHOLZ & ALLENDORF) werden Verfahren verschiedener Art zur Herstellung benzol- und öllöslicher Harze unter Verwendung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd geschildert. Im Handel scheinen diese Produkte bisher jedoch noch nicht zu sein.

In den *D. R. P.* 339 495, 364 040 und *Zus. P.* und 364 042, 386 733 und *Zus. P.* (*M. L. B.*) werden sehr vielfältige Verfahren zur Herstellung borax- und sodalöslicher, schellackartiger Produkte beschrieben, mit der Absicht, die wichtige Eigenschaft des Schellacks, sich aus derartigen Lösungen als Harz niederzuschlagen, nachzuahmen. Dieses Resultat wird durch Verwendung von Phenol-Carbonsäuren oder Phenoläther-carbonsäuren an Stelle des Phenols erreicht. Produkte dieser Art scheinen jedoch nicht im Handel zu sein. o-Oxycarbonsäuregemische, mit wasserentziehenden Mitteln (Phosgen, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid u. s. w.) behandelt, geben gleichfalls benzol-, terpentinöl- und leinöllösliche Harze (*M. L. B.*, *D. R. P.* 344 034). In Amylacetat, Essigester und Äther leicht, in Alkohol und Benzol schwer lösliche Harze sind in den *D. R. P.* 364 044 nebst *Zus. P.* (*M. L. B.*) geschildert, benzol-, terpentinöl- und leinöllösliche Harze in den *D. R. P.* 358 399 und *Zus. P.* (*Agfa*).

Die chemische Konstitution der Phenol-Formaldehyd-Harze härtbarer bzw. nichthärtbarer Natur steht bisher nicht einwandfrei fest. RASCHIG (*Ztschr. angew. Chem.* **1912**, 1947) nahm 2 Klassen unlöslicher Körper dieser Art an, u. zw. solche, in welchen beide Bestandteile im Molekularverhältnis 1 : 1 enthalten sind, und solche, in welchen auf 1 *Mol.* Phenol 2 *Mol.* Formaldehyd kommen. Nach ihm sind die Produkte im wesentlichen Dioxydiphenylmethan-Alkohole. Hingewiesen sei auf die Feststellung von M. KÖBNER (*Chem. Ztg.* **1930**, 619), daß aus p-Kresoldialkohol (*B.* 42, 2540) und Kresol krystallinische Methanderivate (*D. R. P.* 301 451) und harzartige Produkte erhalten werden. Auch HERZOG und KREIDL (*Ztschr. angew. Chem.* 35, 641) haben für diese Produkte Formeln entwickelt. S. auch J. SCHEIBER (*Ztschr. angew. Chem.* 39, 545), ferner A. E. BLUMFELDT (*Chem.-Ztg.* **1929**, 493, 643). BAEKELAND hat seine ursprüngliche Kettenformel (*Chem.-Ztg.* **1909**, 359) inzwischen revidiert (s. BAEKELAND und BENDER, *Ind. and Engin. Chem.* 17, 225). Aber auch die in dieser Arbeit angegebenen Formeln, abgeleitet von der Konstitution der Butyraldehyd-Phenol-Kondensationsprodukte (s. auch *A. P.* 1 667 872), sind unbewiesen. In einer neueren Arbeit haben F. POLLAK und F. RIESENFELD (*Ztschr. angew. Chem.* **1930**, 1129) versucht, die Konstitution der nicht härtbaren Kunstharze vom Typus des Novolaks zu bestimmen. Sie haben festgestellt, daß sich 7 *Mol.* Phenol mit 6 *Mol.* Formaldehyd unter Austritt von 6 *Mol.* Wasser vereinigen, wobei kettenartige Gebilde (Dioxydiphenylmethanderivate) entstehen. Bemerkenswert ist die von den Autoren beobachtete ungemein leichte Abspaltbarkeit zweier Oxy-phenyl-reste durch Behandeln des Harzes mit Wasser.

4. Andere Aldehydharze.

Phenol-Formaldehydharze beherrschen vorläufig noch den Kunstharzmarkt. Aber schon machen sich Anzeichen dafür geltend, daß es eine ganze Anzahl anderer Produkte gibt, die in der weiteren Entwicklung der Technik die Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte zurückdrängen dürften. Was die löslichen Produkte dieser Art anbetrifft, so sind hier als älteste, bekanntgewordene Verfahren die aus aromatischen Aminen und Aldehyden zu nennen.

Als aromatische Amine wurden α- und β-Naphthylamine, Dimethylanilin und Anilin und seine Homologen, als Aldehyde Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfuraldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd empfohlen. Es wird entweder sauer oder alkalisch kondensiert. Die Produkte sind in Ölen gut löslich, haben aber niedrigen *Schmelzp.* und sind zumeist dunkel gefärbt und vorläufig nur von ganz beschränkter Verwendbarkeit als Zusätze zu Naturharzen, Kautschuk, Ölen u. s. w. (*D. R. P.* 452 009, 453 276; *A. P.* 1 696 490; *E. P.* 275 725, 281 993, 472 824; *Schweiz. P.* 123 515, 125 369, 125 485, 127 950). Neuerdings werden diese Produkte für sich oder gemischt mit Phenol-Schwefel-Harzen oder Bakelit für Heißpreßzwecke empfohlen (*Ciba*, *A. P.* 1 606 943, 1 654 856, 1 683 701; *E. P.* 283 965; *Schweiz. P.* 125 729; *F. P.* 643 439, 644 075).

Auch p-Toluol-sulfamid, das bekannte Abfallprodukt der Sacharinfabrikation, und andere Sulfamide sind mit Formaldehyd erhitzt und in weiche, farblose, lichtechte, alkohol- und benzollösliche Harze verwandelt worden, die jedoch ohne technische Verwendung blieben (*D. R. P.* 359 676, 369 644 und *Zus. P.*).

Wesentlich größere praktische Bedeutung besitzen jene Harze, welche durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Aldehyde entstehen. Es ist seit jeher bekannt, daß Acetaldehyd und mehrere seiner Homologen beim Erwärmen mit Natronlauge, Natriumacetat u. s. w. in braun gefärbte, wasserunlösliche Harze über-

gehen, wobei ein charakteristischer Geruch (Crotonaldehyd) entsteht. Crotonaldehyd ist demnach das ständige Zwischenprodukt; überdies entsteht hierbei auch Aldol. Daher kann man zur Durchführung der gleichen Reaktionen auch eines dieser beiden Produkte als Ausgangsmaterial wählen, und es wurde beobachtet (*Bayer, D. R. P.* 317 731), daß diese bei Gegenwart von Leinöltrockenmitteln an der Luft eintrocknen. Das entstehende Produkt eignet sich, gemischt mit Leinölfirniß, zur Isolierung von Drähten. Auch ist die Masse mit Chlorschwefel vulkanisierbar (Elektrizitätswerk Lonza, *D. R. P.* 372 103).

Insbesondere war es aber das *Consortium*, Frankfurt, das dieser Reaktion eingehendes Studium gewidmet hat. Es wurde zunächst beobachtet, daß eine verlängerte Einwirkung von Natronlauge bei Kochtemperatur zähere Harze ergibt. Diese stellen rot gefärbte, in den üblichen Lacklösungsmitteln lösliche, über 100° erweichende Massen dar (*D. R. P.* 379 832, 381 720, 393 645, 394 946). Es wurde ferner gefunden, daß die Reaktion günstiger bei Gegenwart von Säuren stattfindet. Hier entstehen braunschwarz gefärbte Hartharze, die durch Oxydationsmittel heller werden und dabei die wertvolle Eigenschaft gewinnen, gleich dem Schellack in Boraxlösung löslich zu werden (*D. R. P.* 386 689). Den entscheidenden Fortschritt scheint aber erst ein Verfahren gebracht zu haben, wonach die Aldehydharze in saurer Lösung in Gegenwart von Metalloxyden mit Oxydationsmitteln behandelt werden. Hierbei bilden sich geruchlose, farbenbeständige, nicht allzu dunkle Harze, die als sehr guter Ersatz für Kopal, Schellack u. s. w. betrachtet werden können (*D. R. P.* 395 053). Derartige Produkte werden von der Firma Dr. Alexander Wacker, München, unter dem Namen Syntellac in den Handel gebracht. Sie zeigen dem Schellack sehr ähnliche Eigenschaften, sind aber erheblich billiger. Hierbei können Zusätze aller Art gemacht werden (*D. R. P.* 433 853, 434 318, 462 651).

Ist nun bei den angeführten Harzen der Crotonaldehyd der eigentliche Ringformer, so ist es nur selbstverständlich, daß das nahe verwandte Acrolein gleichfalls synthetische Harze gibt. Die Entstehung ist hier sehr viel leichter, indem schon bei Zimmertemperatur durch Zusatz geringer Mengen basischer Substanzen weiß gefärbte, in organischen Lösungsmitteln lösliche Produkte entstehen (Ch. Moureau und Ch. Dufraisse, *F. P.* 349 188). Das Furfurol als Harzbildner kommt gleichfalls in Betracht; doch scheinen die hier darstellbaren Produkte schon infolge ihrer dunklen Färbung nur beschränkt anwendbar zu sein (Quaker Oats, *A. P.* 1 605 233—37; Cutler-Hammer Co., *A. P.* 1 682 934).

Beachtung verdienen ferner die aus Cyclohexanon für sich wie auch unter Verwendung von Aldehyden (Formaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd) oder Phenolen und Aldehyden herstellbaren, löslichen Harze (*Agfa, D. R. P.* 337 993, 339 107, 357 091; *I. G., E. P.* 276 518; *BASF, D. R. P.* 403 646; s. a. *D. R. P.* 407 668). Derartige Produkte dürften vielleicht Grundlage der von der *I. G.* in den Handel gebrachten Produkte „Kunstharz 26 M" und „26 Z" sein. Diese lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aceton, Benzol, Leinöl und Amylacetat, und liefern hochglänzende, farblose, bernsteinhelle Lacke. Dioxydiarylsulfone, mit Aldehyden kondensiert, geben lichtechte Kunstharze (*D. R. P.* 464 088).

Es ist ferner schon durch das *D. R. P.* 207 743 (*BASF*) vom Jahre 1907 bekanntgeworden, daß man durch Einwirkung von Formaldehyd auf Naphthalin bei Gegenwart erheblicher Mengen Schwefelsäure ein Kunstharz erhält (s. auch *Bayer, D. R. P.* 349 741). Es ist jedoch sehr dunkel gefärbt und ungenügend löslich in Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Terpentinöl und Leinöl. Dagegen scheint es sich als Kautschukersatzstoff zu eignen (*F. P.* 493 569). Leichter lösliche und heller gefärbte Produkte erhält man in gleicher Weise aus hydrierten oder halogenierten Naphthalinen, auch ar.-Tetrahydronaphthol (*Agfa, D. R. P.* 305 575, 346 434, 332 334, 356 223, 356 224). Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Homologe des Benzols

mit wenigstens 8 Kohlenstoffatomen erhält man einen Kolophoniumersatz (*M. L. B., D. R. P.* 365 541). Auch hier müssen größere Mengen Schwefelsäure als Kondensationsmittel verwendet werden.

Man kann nun ähnliche Produkte leichter aus Halogenadditionsprodukten des Naphthalins oder Halogenderivaten hydrierter Naphthaline oder aus Mischungen dieser mit Phenolen mit Hilfe von Metallhalogeniden erhalten (*Agfa, D. R. P.* 332 391, 334 710). Ferner geben aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate mit Ausnahme solcher, die saure oder basische Gruppen enthalten, mit Aldehyden in Gegenwart geringer Mengen starker Säuren oder sauer wirkender Salze leinöllösliche Produkte (*M. L. B.. D. R. P.* 403 264 und *Zus. P.*).

Aber auch fettaromatische Ketone (Acetophenon) oder selbst fette Ketone (Aceton) verbinden sich in alkalischer Lösung mit Aldehyden zu harzartigen Körpern von auffallend heller Farbe (*D. R. P.* 351 349, 402 996; *A. P.* 1 520 945). Manche dieser Produkte lassen sich durch längeres Erhitzen über 100⁰ in ziemlich hellfarbige, unlösliche Harze umwandeln (C. Ellis, *A. P.* 1 482 929, 1 514 508, 1 514 509), d. h. in der Heißpresse zu Formstücken verpressen. Die Eigenschaften dieser Produkte scheinen jedoch nicht die Qualitäten des Bakelites zu erreichen, ganz abgesehen von dem höheren Preise der hier in Verwendung kommenden Ausgangsmaterialien (s. auch *D. R. P.* 386 013, 389 241).

5. Andere Phenolharze.

Es ist bekannt, daß man durch Erhitzen aromatischer Körper mit freien Hydroxylgruppen mit Schwefel und Schwefelnatrium geschwefelte Verbindungen erhält, die teilweise Farbstoffcharakter haben. A. E. Blumenfeld hat nun die interessante Beobachtung gemacht, daß diese Reaktion zu Zwischenprodukten harzartiger Natur führt, die eine überraschende Ähnlichkeit mit dem Bakelite haben. Behandelt man Phenole oder Naphthole mit Schwefel in Gegenwart einer zur Bindung von höchstens $^1/_5$ des angewandten Phenols erforderlichen Menge Alkalis, so entstehen unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung alkohollösliche Harze, die nicht allzu dunkel gefärbt sind und bei weiterer Erhitzung in unschmelzbare und unlösliche Körper übergehen. Die Reaktion wird durch Zusatz von Katalysatoren, besonders Jod, erleichtert. Der Härtungsprozeß kann auch mit Hilfe von Hexamethylentetramin vorgenommen werden. Die unlöslichen Harze besitzen gutes Isolationsvermögen. Die Produkte werden von der *Ciba* unter dem Namen „Harz Nr. 30“, „Nr. 238“ u. s. w. in den Handel gebracht (*D. R. P.* 379 003; *F. P.* 537 207). Ähnliches bringen Ellis (*A. P.* 1 636 596, 1 663 160 und 1 690 160) und Cutler-Hammer Co. (*A. P.* 1 616 741).

Aromatische Amine und Schwefel geben gleichfalls ähnliche Produkte (*D. R. P.* 401 168).

Bakelitartige Produkte entstehen ferner aus Äthylenglykolmonoaryläthern mit Formaldehyd (*M. L. B., D. R. P.* 364 042). Andersartige Produkte erhält man nach *D. R. P.* 362 383 (*M. L. B.*) durch Behandlung von Phenolen mit Thionylchlorid in *konz.* Schwefelsäure, zweckmäßig unter Kühlung. Hier entstehen in Alkohol und schwachen Alkalien leichtlösliche Harze, die als Schellackersatzstoffe Verwendung finden können.

Auch andersartige Harze aus Phenolen sind vielfach hergestellt worden. Es wurde mehrfach gefunden, daß Phenole durch Einwirkung von Oxydationsmitteln bei erhöhter Temperatur harzartige Substanzen ergeben (*D. R. P.* 347 521, 357 756, 370 083; *F. P.* 149 979). Die Produkte sind jedoch durchgehends ziemlich stark gefärbt. Ebenfalls dunkle Harze erhält man durch erschöpfende Chlorierung von Phenolen und Xylenolen (*t. Meer, D. R. P.* 355 173, 355 174).

Ferner ist auch mehrfach der Versuch gemacht worden, $-CH$- oder CH_2-Gruppen mit anhängenden Resten in Phenole einzuführen, sei es durch Behandlung

solcher mit Benzylchlorid (*D. R. P.* 346 384), Benzalchlorid (*D. R. P.* 355 389), mit Chloressigsäure (*D. R. P.* 387 890) oder mit Terpenkohlenwasserstoffen (*D. R. P.* 396 106). Auch mit Ketonen wurde kondensiert (*A. P.* 1 448 556). Eine ähnliche Absicht scheint auch bei jenen Verfahren vorzuliegen, in welchen Kohlehydrate, wie Glucose (*A. P.* 1 593 342; *Canad. P.* 229 152), Stärke und Formaldehyd (DIAMOND STATE FIBRE CO., *E. P.* 221 553), oder Baumwolle und Sägespäne (*D. R. P.* 247 181) auf Phenole zur Einwirkung gebracht worden sind. Infolge der gleichzeitigen Einwirkung starker Kondensationsmittel dürften hier zumeist Aldehydgruppen während der Reaktion in Freiheit gesetzt worden sein, die im Statu nascendi mit den Phenolen in Reaktion treten können. Praktische Bedeutung haben erst in jüngster Zeit die Kondensationsprodukte von Carbolsäure mit mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin) gewonnen. Zunächst entstehen Glycerinphenolate, die mit Aldehyden in dünnflüssige, gut polymerisierbare Harze übergehen (CARBOLOID PROD. CORP., *A. P.* 1 668 445). Derartige Produkte sind unter dem Namen Acrolit im Handel (Rev. d. prod. chim. **30**, 81, sowie *Chem. Trade Journ.* **1926**, 372).

6. Harze aus verschiedenen Ausgangsstoffen.

Schon ZINCKE (*B.* **2**, 739) erhielt durch Behandlung von Benzylhaloiden mit geeigneten Metallen harzartige Produkte. Dieser für die Entstehung eines Ringgebildes typische Fall mußte schon aus theoretischen Gründen eines Tages zur weiteren Bearbeitung anregen. So findet sich denn in dem *D. R. P.* 280 595 (*BASF*) zuerst die Herstellung eines harzartigen Produktes aus Benzylchlorid beschrieben, wobei Metallhalogenide als Säureabspalter dienen. Die erhaltenen Produkte sind, gelblich gefärbt, löslich in Benzol, unlöslich in Spiritus. Die Metallhalogenide können durch als Oberflächenkatalysatoren wirkende Körper ersetzt werden (z. B Fullererde). Hierbei kann man Phenole, Aldehyde oder Ketone zusetzen (*Schering*, *D. R. P.* 417 067, 417 068).

Führt man den gleichen Prozeß bei Gegenwart von Eisen als Katalysator derart aus, daß man ein aromatisches Alkylhalogenid mit Naphthalin und seinen Derivaten kondensiert, so entstehen geruchlose Öle, die als Ersatzpräparate für Teer in der Medizin dienen. Härtere Produkte erhält man bei Verwendung höher halogenisierter Derivate der Benzolhomologen (z. B. p-Xylylendichlorid) (*Bayer*, *D. R. P.* 301 713, 302 521). Diese Produkte haben im Kriege als Salbengrundlage vielfach Verwendung gefunden. Ein allgemeines Anwendungsverfahren dieser und analoger Produkte als Imprägnierungsmittel für Gewebe, Papier, Holz und Leder bringt das *D. R. P.* 302 531. Ferner erhält man durch Oxydation dieser Substanzen in der Hitze feste Harze (*M. L. B*, *D. R. P.* 400 312). Die Anwendung von Kontaktmitteln erweist sich als überflüssig, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Die Salzsäureabspaltung läßt sich hierbei erleichtern durch Verwendung von Benzylchlorid, in welches vorher Salzsäure eingeleitet worden war (*M. L. B.*, *D. R. P.* 416 904, 417 442).

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Metallen oder Metallchloriden erhält man gummiartige Massen (*D. R. P.* 372 664). Die ELEKTROCHEM. WERKE, Bitterfeld, H. BOSSHARD und D. STRAUSS stellen kolophoniumartige Harze aus Naphthalin und Oxalsäure (Glykolsäure) in Gegenwart von Metallhalogeniden her (s. *D. R. P.* 380 577). Erhitzt man Diacetonalkohol, ein Produkt, das leicht durch Einwirkung von Alkali auf Aceton entsteht, unter Zusatz von Formaldehyd, so entstehen harzige Produkte (*A. P.* 1 683 335). Auch die lactidartigen Verbindungen, die aus einem Gemisch von aliphatischen und hydroaromatischen Oxycarbonsäuren mit Kondensationsmitteln entstehen, sind harzig (SCHREIBER und NOAK, *E. P.* 251 715). Aromatische Alkohole plus aromatische Kohlenwasserstoffe plus Aldehyde, mit Säuren kondensiert, geben Harze (*E. P.* 269 973). Harzartige Produkte entstehen auch durch erschöpfende Chlorierung von Ölen,

Fetten, Harzen, Wachsen und Erdöl und seinen Fraktionen, besonders Paraffin und Erdwachs. Die so gebildeten Produkte besitzen große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und lassen sich, gemischt mit Leinöl, als Anstriche, elektrische Isolationsmittel u. s. w. verwenden. (*Boehringer*, *D. R. P.* 256 856, 258 156, s. auch *I. G.*, *D. R. P.* 451 116.) Durch Behandlung von Halogenadditionsverbindungen des Naphthalins mit Metallkatalysatoren entstehen harzige Massen (*Schering*-KAHLBAUM, *D. R. P.* 466 262). Ozonide des Erdöls u. s. w., die als Zusatz zu Leinölfirnissen dienen können, beschreibt *D. R. P.* 323 155. Eine neue Verwendung für nichthärtbare, flüssige Harze ist die als Plastifizierungsmittel. Zusätze von Dialkylestern der Phthalsäure oder Weinsäure zu jeder Art von Harzen gibt derartige Produkte (*A. P.* 1 695 566); p-Toluolsulfamid + Formaldehyd gibt ein Produkt ähnlicher Verwendbarkeit (*A. P.* 1 650 109); Urethane, mit überschüssigem Alkohol oder Ketonen unter Druck behandelt, geben gleichfalls Weichmachungsmittel (*E. P.* 278 390).

Über Cumaronharze s. Bd. **III**, 463.

7. Produkte von der Art des Glyptals.

Die Geschichte dieser Produkte geht bereits auf VAN BEMMELEN (*Journ. prakt. Chem.* **1856**, 84) zurück, der aus Glycerin und Zuckersäure bzw. Citronensäure ein sirupöses, in der Hitze erhärtendes, wasserunlösliches Produkt erhielt. WATSON SMITH (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1901**, 1075) stellte in ähnlicher Weise aus Phthalsäureanhydrid und Glycerin bei über 200° eine spröde, glasige, wasserunlösliche Substanz her. Das älteste technische Verfahren rührt von der BRITISH THOMSON HOUSTON Co. her (*E. P.* 3271 [1913]). Hier wird, wie zumeist, Phtalsäureanhydrid verwendet (s. auch CALAHAN, *A. P.* 1 108 329 und 1 108 330), während in anderen Patenten auch andere Säuren empfohlen werden (*A. P.* 1 091 627, 1 091 732,1 091 628, 1 489 744, 1 098 777; *E. P.* 24254 [1913], 22544 [1904]). Die verwendete Säure muß mindestens zweibasisch sein (Äpfelsäure, Malonsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure). Das Glycerin wird besser durch Polyglycerine ersetzt (WEISSBURG & POTTER). L. WEISSBURG teilt die Harze in drei typische Klassen (*A. P.* 1 413 144): Klasse A ist in der Wärme erweichbar, löslich in Aceton, nicht wasserbeständig. Durch Hitze entsteht hieraus Klasse B. Diese ist bei sonst gleichen Eigenschaften in Aceton unlöslich. Sie geht durch weiteres Erhitzen über in Klasse C, welche nicht erweichbar, unlöslich und wasserbeständig ist.

Man hat solchen Harzen vor Erreichung des unlöslichen Stadiums vielfach andere Substanzen zugesetzt, um ihre physikalischen Eigenschaften zu beeinflussen, z. B. Schwefel (*A. P.* 1 082 106; *E. P.* 9985 [1913]), Ricinusöl, Nitrobenzol, Benzoesäureäthylester, Naphthalin (*A. P.* 1 108 321, 1 108 322), Schellack (*E. P.* 203 232). DAWSON (*A. P.* 1 085 112) beschreibt ein Verfahren zum Imprägnieren von faserigen Stoffen mit einer alkoholischen Lösung der Ausgangsmaterialien. Hierauf wird vorgehärtet und die erhaltenen Blätter dann in einer Heißpresse bei 150° geformt. Lackartige Substanzen durch Zusatz härtender Öle erhält man nach *F. P.* 652 119 (*Du Pont*).

Alle diese Verfahren arbeiten jedoch überaus langsam, trotz Anwendung von Temperaturen bis 300°. Eine ausgedehnte Verwendung konnten die Produkte der Glyptalreihe daher erst finden, als man Mittel auffand, die den Prozeß zu beschleunigen vermochten. In dem *E. P.* 236 591 schlägt WRIGHT (BRITISH THOMSON HOUSTON Co.) die Verwendung von Oxyden des Calciums, Magnesiums, Eisens und Zinks als wasserentziehendem Mittel vor. WRIGHT und BURTLETT (*E. P.* 235 589) setzen kleine Mengen von Phenolharzen einer Lösung des Harzes in hochsiedenden Lösungsmitteln (Phthalsäurediäthylester, Benzoesäureäthylester) hinzu. Hierbei findet der Übergang der Form A in die Form B relativ rasch statt. Das in Aceton noch leichtlösliche Produkt kann auf Unterlagen aufgebracht werden und

geht bei 180° leicht in die C-Form über. Das Verfahren gestattet auch die Beimengung erhärtender Öle (*E. P.* 235 595). Auch durch Zusatz von Furfurol wird der Prozeß beschleunigt (SELDEN & Co., *A. P.* 1 678 105); s. auch *E. P.* 305 965.

Die praktische Anwendbarkeit dieser Produkte, die vorzügliche Eigenschaften besitzen, ist sehr mannigfaltig. Ihre außerordentliche Zähigkeit und Adhäsionskraft empfehlen sie in hohem Maße für die Anwendung als Firnisse und Lacke. Es ist auch sehr bemerkenswert, daß sie in Verbindung mit Nitrocellulose eine äußerst zähe Masse bilden (s. T. HEDLEY BARRY, The Ind. Chem. **1928**, 53).

Hier scheinen jedoch vorläufig noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden zu sein, die zum Teile in dem teuren Herstellungspreise der Harze zu suchen sind. Dagegen beginnt sich die Verwendung dieser Produkte als Bindemittel für Glimmer an Stelle des Schellacks in der elektrischen Industrie allgemein einzuführen. Darüber haben insbesondere BARNIGER & PETERSON gearbeitet (*A. P.* 1 408 067, 1 580 094, 1 619 758).

Die hervorragendsten Eigenschaften der Glyptalharze sind ihre Adhäsionskraft an glatten Flächen, ihre hohe Isolationsfähigkeit, ihre Biegsamkeit und Festigkeit und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Hitze. Trotz der langsamen Erhärtung, auch bei Anwendung hoher Temperaturen (bis 600°), finden diese Produkte daher bereits in ansehnlichem Umfange Absatz in der Starkstromindustrie. Sie werden auch für die Herstellung von Bremsmassen empfohlen (*E. P.* 300 309). Neuere Verfahren auf diesem Gebiete sind in den *A. P.* 1 663 183, 1 667 189, 1 667 197—200, 1 673 239; *E. P.* 250 042, 252 304, 253 519, 281 742, 275 219, 292 646, 299 752, 300 668; *F. P.* 604 198 und *Zus. P.* 33 789, 616 463, 638 084, 638 275, 638 421 geschildert.

8. Polyvinylverbindungen.

BAUMANN (*A.* **163**, 308) fand, daß sich Halogenvinyle im Lichte in feste, kreideartige Massen umwandeln. I. OSTROMISSLENSKY (*D. R. P.* 264 123) war der erste, der beobachtete, daß vor Bildung der unlöslichen Massen zunächst weniger hoch molekulare Zwischenprodukte entstehen, die in allen ihren Eigenschaften mit den Halogenverbindungen des Butadien-Kautschuks identisch sind. Durch geeignete Behandlung gelang es ihm, die Halogenwasserstoffsäure abzuspalten und damit zu einem Kohlenwasserstoff $(CH)_n$ zu gelangen, der sehr ähnliche Eigenschaften wie der Butadien-Kautschuk aufwies. Etwa in derselben Zeit finden wir in der Patentliteratur die ersten Verfahren zur Herstellung von Halogenvinylen, wie auch von Essigsäure und Chloressigsäureestern des Vinylalkohols beschrieben (*Griesheim, D. R. P.* 271 381, 278 249, 288 584). Es wurde dann die Beobachtung gemacht, daß die Vinylester durch Belichtung in feste, glashelle Produkte übergehen, die an der Drehbank bearbeitbar sind. In kochendem Wasser werden sie wieder weich und plastisch. Sie lösen sich in Essigester, Aceton, Acetylentetrachlorid u. s. w. und geben celluloidartige Filme (*Griesheim, D. R. P.* 281 687, 290 544 und *Zus. P.*). Diese vielversprechenden Resultate führten jedoch infolge der Schwierigkeiten der Herstellung der Ester bisher nicht zu praktischen Erfolgen. Auch die Herstellung ähnlicher Stoffe aus Methylenketonen (*Bayer, D. R. P.* 309 224) ließ sich bisher nicht technisch realisieren. Erst in jüngster Zeit scheint es geglückt zu sein, Verfahren zur leichteren Herstellung solcher Produkte aufzufinden (s. *D. R. P.* 362 666, 362 750, 373 369, 403 784, 446 562). Nun bringt das *Consortium* derartige Produkte unter dem Namen Vinnapas als farblose, viscose Lösungen in den Handel. Diese scheinen gute Aussichten zu haben, brauchbare Handelsprodukte zu werden, da sie als Zusätze zu Lacken verwendbar sind.

Über gemischte Kondensationsprodukte mit Hilfe von Vinyl- und Allylverbindungen s. *D. R. P.* 352 003 und *Zus. P.* 364 045, Vinylestern + Aldehyden s. *E. P.* 280 246, Vinylestern der Harzsäuren s. *I. G., D. R. P.* 403 842.

Neuerdings hat OSTROMISSLENSKY auch das Phenylvinyl, das Styrol, als Ausgangsmaterial für die Herstellung von farblosen, harzartigen Massen verwendet. Es ist seit langem bekannt, daß Styrol durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 200⁰ oder mit *konz.* Schwefelsäure in sog. Metastyrol übergeht, eine schwer lösliche, durchsichtige, glasartige, stark lichtbrechende Masse. Styrol war aber bisher ein schwer zugängliches Produkt. Es scheint nun, daß ein billigeres Verfahren zu seiner Herstellung gefunden worden ist. Nach *A. P.* 1 683 401 erhält man das Produkt aus den durch Cracken von Petroleum erhältlichen Destillaten in annehmbarer Ausbeute. Bei der Polymerisation durch Hitze entstehen aus ihm drei verschieden hoch polymerisierte Produkte, die als α-, β- und γ-Metastyrol bezeichnet werden (*A. P.* 1 683 402 bis 1 683 404, NAUGATUCK CHEM. CO.). Von einer technischen Verwendung ist bisher nichts bekannt.

9. Pollopas.

Im Jahre 1918 beobachtete H. JOHN (*D. R. P.* 392 183), daß man durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff oder ihren Derivaten mit Formaldehyd bei Abwesenheit von Kondensationsmitteln schleimige Kondensationsprodukte erhalten kann, welche sich als Klebstoffe zum Füllen von Zahnwurzelkanälen und als Lacke empfehlen. Läßt man diese Massen in der Kälte gelatinieren, so stellen sie einen Ersatz für Gummi od. dgl. vor. Durch Erhitzen auf 80⁰ entsteht eine glashelle Masse, welche gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig und gut mechanisch bearbeitbar ist. Sie verkohlt bei starker Erhitzung ohne Entflammung. In dem *D. R. P.* 394 488 versuchte derselbe Erfinder, den Harnstoff durch den billigeren Kalkstickstoff zu ersetzen (s. auch H. WALLASCH, *D. R. P.* 323 665 und 325 647).

JOHN hatte damit eine schöne Beobachtung gemacht, die jedoch von technischer Realisierbarkeit sehr weit entfernt war. Den Wert dieser Beobachtung erkannte zuerst F. POLLAK. Seine Arbeiten über diese Kondensationsprodukte, zum Teil gemeinsam mit K. RIPPER und W. KRAUS, sind in einer großen Reihe von Patenten niedergelegt und haben zur Herstellung des „Pollopas" geführt (s. F. POLLAK und K. RIPPER, „Über Pollopas", *Chem.-Ztg.* **1924**, 569, 581). Ferner *D. R. P.* 405 516, 418 055, 437 533, 446 998, 448 201, 456 082; *E. P.* 271 037; *F. P.* 654 554, 657 794, 662 627, 662 628; *Ö. P.* 100 195, 103 910, 107 427, 107 429, 109 532, 111 534).

Pollopas (KUNSTHARZFABRIK DR. FRITZ POLLAK, Wien) ist ein glasartig-farbloses Material von der Härte 3 und dem *spez. Gew.* 1,46. Es zeigt hohes elektrisches und Wärmeisolationsvermögen, sowie große Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel, verdünnte Säuren und Alkalien. Das Produkt bleibt auch bei jahrelanger Belichtung völlig farblos. Die zuerst gebrachten Qualitäten „Pollopas A", „O" und „6 F" zeigten bei sonst guten Eigenschaften Empfindlichkeit gegen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit, konnten sich daher nicht behaupten. Die neuerdings gebrachten Qualitäten „UV" und „T", die nur in Form dünner Platten erzeugt werden, sind um ein geringes besser. „Pollopas UV" ist für das ultraviolette Licht bis 2400 Å durchlässig und absorbiert gleichzeitig die unerwünschten ultraroten Strahlen, wäre daher für die Herstellung von Glasscheiben in Krankenhäusern, Kinderzimmern, Glashäusern u. s. w. besonders geeignet. „Pollopas T" hält die ultravioletten Strahlen stärker zurück als Fensterglas, würde sich daher für Sicherheitsbrillen, Autoscheiben u. dgl. eignen.

Unter den Namen Pollopaspulver GF und Pollopasschnellpreßpulver sind ferner zwei Produkte im Handel, mit welchen in der Heißpresse durchscheinende und undurchsichtige, galalithartige Preßlinge, unempfindlich gegen kochendes Wasser und von außerordentlicher Bruchfestigkeit, in allen Farben herstellbar sind. Pollopas ist das erste Kunstharz, mit welchem lichtechte, weiße Pressungen erhalten werden. Das Produkt hat bereits einen ansehnlichen Markt gewonnen. Die Zwischenprodukte bei der Herstellung von Pollopas sind unter dem Namen „Schellan" im Handel

und dienen als farblose Kalt- und Warmlacke, als Ersatz für Zaponlacke, für Glasemail sowie als farblose Bindemittel, Klebstoffe, Steifungsmittel u. dgl.

Die Eigenschaften dieser Kolloide sind besonders eigenartig und wissenschaftlich schwierig. Daraus erklärt es sich, daß trotz der langen Zeit ihrer wissenschaftlichen Bearbeitung (seit 1918) bisher noch nicht der ganz große, technische Erfolg eingetreten ist. Das Produkt scheint nach Überwindung der technischen Schwierigkeiten durchaus geeignet, infolge seines niedrigen *spez. Gew.* und seiner Unentzündlichkeit, Bruchfestigkeit und Ultraviolettdurchlässigkeit ein sehr wichtiger Gebrauchsstoff zu werden. Eine hübsche Anwendung haben die flüssigen Kolloide dieser Art für die Herstellung bedruckter Stoffe gefunden (s. diesbezüglich z. B. *E. P.* 278 801).

Auch andere Erfinder versuchten sich an der Herstellung dieser interessanten Produkte. Gleichzeitig mit F. Pollak und seinen Mitarbeitern waren Goldschmidt und Neuss auf diesem Gebiete erfinderisch tätig (*D. R. P.* 412 614; *Ö. P.* 95663, 101 453. Diese Patente sind inzwischen von Kunstharzfabrik Dr. Pollak erworben worden. S. auch *E. P.* 299 487 und 301 626 [Pollopas-Limited, Baly und Baly]).

C. Ellis war hier gleichfalls mehrfach erfinderisch tätig (*A. P.* 1 482 357, 1 482 358, 1 536 881, 1 536 882, 1 579 195). Zu einer Erzeugung haben diese Verfahren bisher nicht geführt. Die *I. G.* und die *Ciba* haben ferner eine große Anzahl von Patenten auf diesem Gebiete erhalten, ohne daß bisher Produkte dieser Art im Handel erschienen wären (s. *D. R. P.* 403 645, 404 024, 409 847, 416 252, 416 753, 437 646, 461 357; *E. P.* 258 289, 259 950, 278 698, 282 635, 288 346, 301 133, 301 696, 306 875 und *Schw. P.* 114 289, 114 705, 117 170, 118 725, 120 811). Der große, geistige Aufwand steht hier vorläufig im Mißverhältnis zu den praktischen Wirkungen, beweist aber, daß die großen, chemischen Konzerne in diesen Kondensationsprodukten wichtige Zukunftsartikel erblicken.

Die British Cyanides Co. hat gleichfalls eine Anzahl ausländischer Patente erhalten und bringt durch eine ihrer Gesellschaften (Beetle Products Co.) seit einiger Zeit ein pulveriges Produkt in den Handel, (Beetlemasse), welches in ähnlicher Weise wie Pollopaspulver Verwendung findet und durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff und Formaldehyd erhalten ist (*Chemische Ind.* **1929**, 558). In den eigentlichen Vorprüfungsstaaten hat die Firma bisher keine Patente erhalten (s. *E. P.* 246 886, 248 477, 258 950, 266 028).

Die Soc. Ind. des Matières Plastiques ist mit einem glasartigen Produkt aus Harnstoff und Formaldehyd im Handel (Prystal), welches für Drechslerzwecke in kleinem Rahmen Verwendung findet (s. diesbezüglich Barthélemy, *Chim. et Ind.* **16**, 367, und *F. P.* 603 625, 615 346). Das Produkt zeigt nur geringe Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit.

Schließlich sei eine Anzahl derartiger Patente verschiedener Erfinder angeführt, die aber bisher gleichfalls nicht zu einer Erzeugung geführt haben (*A. P.* 1 033 337, 1 671 596, 1 672 848 [Röhm & Haas A. G.], 1 678 024 [Fritz v. Briesen]; *E. P.* 256 711 [Damard Lacquer Co.], 262 148 [Walter], 287 177, 287 568, 297 433 [K. Ripper], 271 264 [Traun], 292 912 [Seville Man Co.], 296 327 [Rob. Arnot], 293 872 [Kappeler], 294 254 [E. G. Budd]; *F. P.* 632 526 [Shur], 637 051 [Spindler], 643 742 [British Dyestuff Co.]). Vgl. auch unter Harnstoff, Bd. **VI**, 104.

Filmartige Massen beschreiben Wolff & Co. und R. Weingard (*E. P.* 298 631), Regenerierung von Kunstseidenfäden die *I. G.* (*E. P.* 278 684, 294 551).

Verwendung. Soweit solche nicht im Text angegeben, s. Bd. **II**, 61 ff. Erwähnt seien noch Novotext der *AEG* und Turbax von Jaroslaw, Berlin, Werkstoffe, die aus Baumwollgeweben und Phenolformaldehydharzen hergestellt und für Zahnräder dienen, die auch in Öl und Feuchtigkeit gut arbeiten.

Wirtschaftliches. Der Bedarf an Kunstharzen ist in dauerndem Anstiege begriffen. Er betrug 1921 etwa 900 *t* und 1926 etwa 13 000 *t*; davon wurden angeblich etwa 40% in den Ver-

einigten Staaten, 24% in Deutschland, 16% in Großbritannien, 8% in Frankreich und 12% in allen anderen Ländern hergestellt (*Chemische Ind.* **1928**, 1143). Die amerikanische Regierung gibt nebenstehende Ziffern betreffs Erzeugung und Verkauf von Kunstharzen in den Jahren 1923 – 1928 bekannt. In diese Ziffern sind allerdings auch die Gerbstoffe aus Phenolen- und Formaldehyd-Kondensationsprodukten mit einbezogen.

Jahr	Erzeugung in 1000 lbs.	Verkauf in 1000 lbs.	Wert in 1000 $
1923	9 763	10 068	5 816
1924	12 778	12 745	8 818
1925	14 687	13 896	8 698
1926	14 107	14 325	7 647
1927	13 084	13 452	6 095
1928	20 779	20 411	7 212
1929	33 040	30 660	10 390

Man beachte bei dieser Tabelle die starke Verringerung der Handelspreise, die 1923 noch 58 Cents und 1928 nur noch 35 Cents per engl. Pfund betrug. Gleichwohl wäre die Ausfuhr von Kunstharzen aus Europa bei der wesentlich billigeren europäischen Erzeugung ohne weiteres möglich, wenn die prohibitiven amerikanischen Zölle dies nicht vereiteln würden.

Die europäische Produktion an Drechslerstoffen aus Phenolen und Formaldehyd beträgt jährlich etwa 1700 *t*. Die Produktion an Preßmaterialien dieser Art jährlich etwa 5600 *t*. Der Gesamtwert der europäischen Fabrikation beträgt heute etwa 17 Million. Mark.

Literatur: BARRY-DRUMOND-MORELL, Natural and Synthetic Resins. London 1926. — M. BOTTLER, Über Herstellung und Eigenschaften von Kunstharzen. München 1919. — J. SCHEIBER und K. SÄNDIG, Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929. — C. ELLIS, Synthetic Resins and their Plastics 1923. — O. GAMBERG, Die drechselbaren Kunstharze. Hartlebens Verlag. — ALADIN, Zusammenstellung der Patentliteratur über Herstellung synthetischer Harze. *Kunststoffe* **17**, 9, 60, 83 ff.; 278; **18**, 13 ff. — C. H. BRYSON, Die Phenolformaldehydharze. *Kunststoffe* **16**, 65; **17**, 134 ff. — GARDNER und KNAUSS, Kondensationsharze *Ind. engin Chem.* **20**, 599. — P. H. GROGGINS, Harze aus gechlortem Cymol. *Ind. engin Chem.* **20**, 597. — T. HEDLEY und BARRY, Synthetische Harze aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen. Ind. Chemist chem. Manufacturer **1928**, 53. — O MANFRED und J. OBRIST, Über den Einfluß der Plastizierung auf die mechanisch elastischen Eigenschaften plastischer Kunst- und Naturstoffe. *Kolloid-Ztschr.* 41, 348; **42**, 174; **43**, 41. — J. OBRIST, Plastische Massen. *Kolloid-Ztschr.* **45**, 82. — H. W. ROWELL, Synthetische Harze. *Journ. Soc. chem. Ind* **46**, 573 ff. S. auch H. BARTHELEMY, *Chimie et Ind.* **16**, 367. — BRÉGUET, Rev. Gen. Colloides **1927**, 681. — J. H. FRYDLAENDER, Rev. Produits chimiques **31**, 662. — W. HERZOG, *Chem.-Ztg.* **49**, 119. — F. RASCHIG, *Ztschr. angew. Chem.* **25**, 1939. — J. SCHEIBER, ebenda **39**, 545. — J. SCHEIBER, *Farbe und Lack* **1929**, 86, 102. — O. SCHUL, Rev. gen. mat plast. **4**, 579, 649. — R. TRIPET, Rev. Gen. mat. plast. **4**, 387. 453. — Synthetische Harze „Albertol“. The Ind. Chemist Manufacturer **1928**, 501.

F. Pollak.

Kunstholz s. Steinholz.

Kunsthorn s. Bd. **V**, 488.

Kunstkorunde, Elektrorubin (MEYER & SCHMIDT, Rheinfelden), Elektrit (ELEKTRITWERKE, Wien), Dural und Abrasit (LONZAWERKE G. M. B. H., Waldshut, Basel), Veral (LAUTAWERKE), Coraffin (ELEKTROSCHMELZE, Berlin), Dirubin (KOHOLYT A.-G., Wesseling), Aloxit, Alundum (NORTON COMP.), Sirubin, Dynamidon, Diamantin heißen die dem natürlichen Korund an Härte ebenbürtigen oder ihn übertreffenden, hauptsächlich aus geschmolzenem Aluminiumoxyd bestehenden Massen, die ihrer Härte wegen in gekörntem Zustande zur Herstellung von Schleifsteinen und wegen ihrer Feuerfestigkeit zu feuerfesten Massen (s. Tonwaren) verwendet werden können. Da geschmolzenes Al_2O_3 sehr träge reagiert, ist es gegen Chemikalien sehr beständig, wird in basischen Herdöfen von Schlacken wenig angegriffen und hat sich als Auskleidung von allerlei Öfen, bei denen starke chemische Beanspruchung zu erwarten war, sehr gut bewährt. Es ist ferner möglich, feuerfeste Steine mit einer noch feuerfesteren Schicht von Alundum zu überziehen, was LÖSER z. B. für sein SiO_2-armes Diamantin empfiehlt (*Chem. Ind.* **1905**, 645). Der Verfasser dieses Beitrages hat ebenfalls gute Erfahrung mit solchen Steinen gemacht. Alundum soll sich statt des SiC auch für Widerstände eignen (*AEG, D. R. P.* 213 612 [1908]). Die ebenfalls durch Schmelzen von Al_2O_3 mit geringen färbenden Zugaben hergestellten künstlichen Edelsteine (Bd. **IV**, s. 118), wie Rubin und Saphir, werden nicht unter dem Namen Kunstkorund geführt, ebensowenig die nach dem aluminothermischen Verfahren (Bd. **I**, 325) hergestellte geschmolzene Tonerde. — Corindit ist ein aus Bauxit und Kohle hergestelltes unreines Al_2O_3-Produkt für feuerfeste Zwecke.

Die Härte des geschmolzenen Aluminiumoxydes ist 9 (Diamant 10); es ist also nicht so hart wie letzterer, wie Siliciumcarbid und Borcarbid; doch hängt die Härte von der Darstellungsmethode ab. Sein *spez. Gew.* liegt zwischen 3,7 und 4,1; es ist umso höher, bei je höherer Temperatur es verschmolzen war. Die Al_2O_3-Edelsteine, ebenso wie Naturkorund und Schmirgel dürften deshalb feuerflüssigen Ursprungs sein. Beim Schmelzen zeigt nach HOULDSWORTH und COBLE (*Keram. Rdsch.* **32**,

513 [1925,]) der Bauxit eine exotherme Reaktion bei 100° an. Der *Schmelzp.* liegt nach KANOLT (Journ Frankl. Inst. **176**, 582 [1913]) bei 2050 ± 4°, nach RUFF bei 2010 ± 10°, der *Kp* bei 2250° (unsicher) (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **117**, 172 [1921]). Über das Gleichgewicht $2 Al_2O_3 + 9 C \rightleftarrows Al_4C_3 + 6 CO$ s. PRESCOTT und HINCKE (*Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 2753 [1927]). NORTON CO. (*D. R. P.* 410413 [1920]) behauptet, daß der elektrisch geschmolzene Korund in der Hauptsache β-Tonerde enthalte, wenn der Bauxit mit Alkali verschmolzen wird.

BIGOT (*Compt. rend Acad. Sciences* **178**, 509 [1924]) teilt mit, daß weißer Bauxit mit 18% SiO_2 bei 1710° Knöllchen ohne Krystallisation bildet, bei 1900° schmilzt und dann krystallinisch erstarrt zu Sillimannit und Korund. Roter Bauxit mit wenig SiO_2 bildet bei 1700° Korundkrystalle; ersteres ist für feuerteste, letzteres für Schmirgelzwecke vorzuziehen. Über die Wärmekapazität des Korundes s. COHN (Journ. amer. Ceram. Soc. **7**, 359, 475, 548 [1924]). EITEL (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **72**, 1155 [1928]) veröffentlicht Schliffbilder und Diagramme von Kunstkorund, bespricht Eigenschaften und Modifikationen. PUDY und MAC GEE (Journ. amer. Ceram. Soc. **11**, 192 [1928]) suchen die physikalischen Eigenschaften mit den für verschiedene Schleifscheibenarten gewünschten Eigenschaften zu vergleichen. Alle derartigen Untersuchungen stecken noch in den Anfängen.

Man kann, abgesehen von minderwertigen Sorten, zwei Arten unterscheiden, Korund von 94—96% und solchen von 98—99% Al_2O_3. Letzterer ist weiß und zuckerähnlich; er schmilzt etwa 50° höher als ersterer und hat einen besonders kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Ersterer ist rotbraun, auch bläulichgrau, je nach der Herstellungsweise, sowie nach dem Gehalt und der Natur der Verunreinigungen.

Es hat sich sehr bald herausgestellt, daß die Analyse durchaus nicht maßgebend für die Beurteilung des Kunstkorundes als Schleifmittel ist. Man kann höchstens sagen, daß gute Ware 94—96% Al_2O_3 und 2—3% TiO_2 zu enthalten pflegt, daß reineres Produkt härter ist, aber weniger zäh. Zu maßgebender Beurteilung gehören mikroskopische, magnetische, Härte- und Zähigkeitsmessungen (DANNEEL, Das Werkzeug **4**, 435 [1928]; Chemische Fabrik **1928**, 164).

Herstellung. Ausgangsmaterial für die besseren Marken ist ausschließlich Bauxit, der nach Calcinierung mit Kohle, die zur Reduktion der in dem Erz vorhandenen Verunreinigungen SiO_2, TiO_2 und Fe_2O_3 dient, im elektrischen Ofen geschmolzen wird. Roter Bauxit, sofern er außer *Fe*, *Si* und *Ti* keine Verunreinigungen in größeren Mengen hat, ist stets brauchbar, weißer Bauxit, der immer reich an SiO_2 ist (Bd. **I**, 274), muß durch Zusätze (Eisen) korrigiert werden. *Ti* und *Fe* sollen in einem solchen Verhältnis zueinander stehen, daß ein Produkt von blauer oder blauschwarzer oder auch brauner Farbe entsteht.

RICHMOND und MACDONALD (*A. P.* 1413785 [1921]) empfehlen Bauxit von nicht mehr als 1% *Ti* und verlangen Führung der Reduktion so, daß *Si* und *Fe*, aber nicht *Ti* reduziert werden. Das ist aber nicht so leicht durchzuführen; zwar reduzieren sich beide leichter als *Ti*; doch auch letzteres geht stets zum Teil in die Legierung ein. Bauxit und Kohle werden in etwa nuß- bis hühnereigroßen Stücken verwendet, innig gemischt, doch auch als Formlinge, die das ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*F. P.* 640737 [1927]) aus Bauxit, Kohle und Teer preßt. Zusatz von Eisen wird mehrfach empfohlen, um das schnelle und vollständigeAusseigern des reduzierten *Si* als Ferrosilicium aus der Schmelze zu fördern, was NORTON CO. (*D. R. P.* 407411 [1920]) durch Wahl eines an TiO_2 und SiO_2 möglichst armen und bis 15% Fe_2O_3 enthaltenden Bauxits erreicht. Auch das ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*F. P.* 641692 und 641805 [1927]) gibt gegen Ende der Beschickung Eisen hinzu, ev. als Oxyd und Kohle, doch arm an *Si* und *Ti*. VIERHELLER (*D. R. P.* 422105 [1924]) setzt zum Schluß des Schmelzganges Formlinge mit Eisenspänen und Gase entwickelnden Stoffen, wie Carbonate, NH_4-Salze, hinzu, VILLATELLE und VIALARS (*F. P.* 525097 [1920]) Stahlspäne, TASSARA (*F. P.* 582309 [1924]) eine an *FeO* reiche Schlacke. Alle anderen Zusätze, die im Produkt verbleiben können, sind von Übel. Es scheint aber, daß Alkali und Erdalkali unter Umständen günstig wirken, z. B. der von NORTON CO. (*D. R. P.* 371677 [1920]) empfohlene Zusatz von Natriumverbindungen, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3AlO_3 u. s. w. (doch nicht *NaCl*), deren Vorhandensein selbst in der Dampfzone gute Resultate geben soll; nach *D. R. P.* 382684 [1920] derselben Firma gibt der Zusatz von Natriumsalzen zur Charge ein weniger bruchfestes, doch hartes, zum Polieren von Metallen besonders gutes Material. Wenn ANDRIESS und PAQUIER (*F. P.* 529246 [1920]) mitteilen, daß Bauxit, mit Eisen und Natriumsalz gekörnt und auf 1050° erhitzt, wozu noch TiO_2 kommen muß, einen guten Schmirgel gibt, so kann man es glauben oder nicht. Wichtig für die Herstellung von Kunstkorund ist dagegen das Verfahren von HAGLUND, das Bd. **I**, 283 behandelt ist.

Man hat auch versucht, andere natürliche Aluminiumvorkommen für die Korundherstellung zu benutzen, hat damit aber nur minderwertige Schmirgelsorten erhalten können. Leucit ist mehrfach empfohlen worden, um gleichzeitig reichlich Ferrosilicium zu erzeugen, so von SOPRANZI (*Schweiz. P.* 86580 [1915]), der dem Leucit Bauxit und Kohle zusetzt und schmilzt, wobei das Kali verdampfen soll; die MITTELDEUTSCHEN SCHMIRGELWERKE A. G. (*D. R. P.* 412157 [1924]) umgehen den elektrischen Ofen, indem sie Briketts von Bauxit mit Glas, Ton, Wasserglas, Feldspat auf Weißglut erhitzen.

Man hat darüber diskutiert, ob der Bauxit, der von den Gruben sauber und in hühnerei- bis faustgroßen Stücken zu beziehen ist, vor dem Schmelzprozeß durch Brennen von seinem Konstitutionswasser befreit werden muß oder nicht, letzteres mit der Begründung, daß er es im Verlaufe der Schmelzarbeit sowieso verliert. Abgesehen vom größeren Kohlenverbrauch, da doch das Wasser zum Teil mit der Kohle Wassergas gibt, ist zu bedenken, daß die Kohlenrate der Charge ziemlich genau nach der Analyse des Bauxits eingestellt werden muß, und daß je nach der Art der Wasseraustreibung, ob durch Wassergasbildung oder durch einfache Verdampfung, die nebeneinander hergehen und in ihrem Verhältnis von der Arbeitsweise sowie von Zufälligkeiten abhängen, eine andere Kohlenrate erforderlich ist. Man tut also gut, den Bauxit zu brennen, was in Drehrohröfen geschieht, doch auch in Kalköfen erfolgen kann.

Die Kohlenrate (Koks) stellt man bei den ersten mit einer neuen Bauxitart oder -sendung vorzunehmenden Probeschmelzungen zunächst nach der Analyse des Bauxits ein, wobei man auch Menge und Zusammensetzung der Koksasche zu berücksichtigen hat; denn es sind Fe_2O_3, SiO_2 und TiO_2 unter CO-Bildung größtenteils zu reduzieren. Diese theoretisch berechnete Kohlenrate liefert aber nur einen ersten Anhalt, die praktisch richtige ergibt sich bei den Probeschmelzungen; denn sie hängt von der Arbeitsweise ab, auf die die Arbeiter eingestellt sind, von der Schnelligkeit des Chargierens, vom Luftabbrand, Elektrodenabbrand u. a. Man arbeitet, abgesehen von speziellen Anforderungen, die an das Produkt gestellt werden, so, daß 1 -2% Fe_2O_3 und 1—3% SiO_2 sowie 2—4% TiO_2 in ihm verbleiben, zusammen etwa 4—6%. Die Ware enthält also 94—96% Al_2O_3; doch hat sich für bestimmte Zwecke auch Kunstkorund von 97—98% Al_2O_3 mit $<1\%$ SiO_2 und Fe_2O_3 und 1 2% TiO_2 gut bewährt.

Ob Abstich- oder Blockbetrieb vorzuziehen ist, ist nicht zu entscheiden. Abstichbetrieb ist billiger, die Stromausbeute und Stoffausbeute sind besser; Blockbetrieb gibt nach bisherigen Erfahrungen besser aussehende Ware, wiewohl es nicht zweifelhaft ist, daß bei richtiger Behandlung des flüssigen Abstiches auch der Abstichbetrieb gleich gute Ware, sicher aber gleichmäßigere geben müßte. Jedenfalls aber haben die NORTON Co. und die NORTON EMERY WHEELS CO. zuerst mit Blockbetrieb gearbeitet und so gute Ware geliefert, daß die europäischen Firmen sich lange Zeit vergebens bemüht haben, sie zu erreichen. Doch ist HIGGINS, mit dessen Blockofen die NORTON Co. ihre Erfolge erzielte, schon 1906 (*A. P.* 916 860; Electr. World **44**, 1057) zum Abstichofen übergegangen.

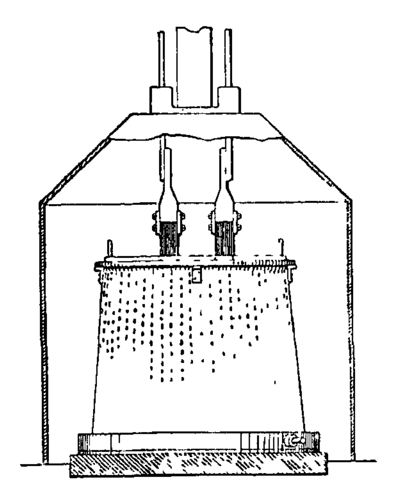


Abb. 1. HIGGINS' Alundumofen. „Technische Elektrochemie I."

Das Blockverfahren der NORTON Co. ist in seinen allgemeinen Grundlagen nicht geheimgehalten worden, vielleicht aus dem Grunde, weil es nur noch für ganz spezielle Arten des Alundums angewendet wird. Das alte Verfahren von JACOBS (*A. P.* 659 926 [1905]); der Tonerde elektrisch schmolz, ist verlassen worden; sein Ofen hatte eine eiserne Gußplatte, mit Kalk und Kohleziegeln bedeckt, umrahmt von einem Eisenblech, das mit feuerfesten Steinen und Kohleziegeln, die als Wandung dienten, ausgefüttert war. Später benutzte die NORTON Co. einen von HIGGINS herrührenden Ofen mit wassergekühltem Mantel (Abb. 1) aus starkem Blech ohne Mantelfutter, das sich beim Schmelzen aus erstarrendem Schmelzprodukt von selbst bildete. Nur der Boden war mit Kohleziegeln gepflastert. Solche Kühlung hat ihre zwei Seiten, weil ein Durchbruch des entstehenden Metalles nach außen sehr starke Explosionen ver-

anlaßt; ein solcher Durchbruch ist allerdings beim Blockbetriebe weniger zu erwarten als beim Abstichbetrieb, wo derselbe Ofen monatelang im Betrieb bleibt.

Dem Blockofen wird durch zwei oder mehrere Elektrodenpakete Wechselstrom von 110 *V* und etwa 2500 *Amp.* zugeführt. Durch die beiden Lichtbögen wird der Bauxit bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt und dann weiteres Material nach und nach aufgegeben. Sobald der Ofen gefüllt ist, werden die Elektroden herausgezogen, und man läßt langsam erkalten. Dann wird der Mantel, der sich von der erstarrten Schmelze leicht loslöst, hochgehoben und der auf Rädern laufende Herd mit dem geschmolzenen Block abgefahren. Der Block wird vor der weiteren Verarbeitung von der nicht ganz geschmolzenen äußeren Kruste befreit und kommt in ein Brecherwerk, wo er auf Stückgröße von einer Mannesfaust zerkleinert wird. Abfallender Staub und die Kruste gehen in den Ofen zurück. Die Stücke werden über ein Band ohne Ende geführt, wo von Arbeitern die noch vorhandenen Krustenreste ausgesucht werden. Das zerkleinerte Schmelzprodukt ist im allgemeinen rotbraun und zeigt gelegentlich Anlauffarben, die auf einen Titangehalt schließen lassen.

Billiger ist der Abstichbetrieb; er sieht einfach aus, ist es aber nicht. Als Ofen kann eine der für Calciumcarbid oder Ferrosilicium ausgearbeiteten Formen in verkleinertem Maßstabe dienen, wie sie unter Calciumcarbid, Bd. **II**, 771 ff., beschrieben sind, u. zw. Ein-, Zwei- oder Dreiphasenöfen. Doch vermeidet man besser Gleichstrom, da dieser Aluminium kathodisch ausscheidet. Hier wie dort wird die Wandung des eigentlichen Schmelztiegels aus gesintertem und geschmolzenem Gut gebildet; doch verschiebt sich beim Kunstkorundbetrieb der Tiegel örtlich weniger leicht als beim Carbid. Die ersten Abstiche aus einem neuen Ofen sind selten brauchbar, erst wenn der Schmelztiegel sich gut ausgebildet hat, beginnt die Herstellung verkäuflicher Ware.

Die für einen Schmelzgang bestimmte Charge, gebrannter Bauxit und Koks in Stücken, wird portionsweise zugegeben; jedesmal wird so lange gewartet, bis das vorher Eingeworfene einen ruhigen Fluß bildet. Ist der Tiegel etwa zu $^3/_4$ gefüllt, so wird eine Weile, 20′ bis $^1/_2{}^h$, nachgeschmolzen, um ein gleichmäßiges Schmelzgut zu erhalten und den durch Reduktion entstehenden Metallteilchen Zeit zur Aussеigerung zu geben. Während des Nachschmelzens kann je nach Ausfall von genommenen Proben noch Kohle oder Bauxit nachgegeben werden. Zeigt die Probe, die man z. B. als Kruste auf einem eingetauchten Eisenstab entnehmen kann, dasjenige Aussehen, das erfahrungsgemäß einen guten Abstich erwarten läßt, so wird erst die nichtmetallische Schmelze abgestochen, darauf durch ein tiefer gelegenes Abstichloch das Metall, das, da es neben Eisen und Silicium noch Titan und etwas Aluminium enthält, in der Stahlindustrie verwertbar ist.

Da der Schmelzgang sich nicht analytisch verfolgen läßt, schon deshalb nicht, weil Kunstkorund von gleicher analytischer Zusammensetzung sehr gut, aber auch mittelmäßig sein kann, hat die Ofenführung ihre Schwierigkeiten. Die einzige Sicherheit bietet eine sehr genaue Innehaltung der einmal gewählten Arbeitsweise, damit durch ungleichmäßigen Elektrodenverbrauch oder durch verschieden starken Luftabbrand des Kokses nicht die Koksrate beeinflußt wird. Zu wenig Reduktionskohle gibt zwar gut krystallisiertes, aber dunkles bis schwarzes, brüchiges und zu wenig hartes Material; reichlich Kohle erzeugt einen weißen, oft glasigen Abstich, der für gewisse Zwecke zwar geeignet ist, dem aber auch an Bruchfestigkeit abgeht, was er an Härte gewinnt; zu viel Kohle erzeugt carbidhaltigen Kunstkorund, völlig unbrauchbar, weich und bröckelig, oft an der Luft von selbst zu Staub zerfallend. Zu fürchten ist besonders ein von feinen Metallteilchen durchsetzter Abstich, der besonders leicht entsteht, wenn das Metall viel Silicium enthält und wegen seiner spezifischen Leichtigkeit langsam zu Boden sinkt. Mit allen diesen Fragen beschäftigen sich viele neuere Vorschläge.

So empfiehlt ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*F. P.* 641 692 [1927]), die Chargen zuerst kohlearm zu wählen, um eine leichtflüssige Schmelze zu erhalten, nach und nach die Kohlenrate zu verstärken, bis sie bei Beginn des zweiten Drittels der Schmelzung im Überschuß ist, schließlich ein leicht zu Boden sinkendes Schwermetall zuzusetzen, z. B. Eisen in Form von Oxyd, das die überschüssige Kohle verbrennt und die noch in der Schmelze schwebenden Siliciumteilchen mit zu Boden nimmt. POLYSIUS (*D. R. P.* 429 440 [1924]) verlegt die beiden Etappen in 2 verschiedene Öfen; im kippbar gebauten Hauptofen wird vorgeschmolzen und der obere Teil der Schmelze in einen Hilfsofen übergekippt, wo die Raffination mit Gleichstrom vollendet wird. Ähnlich dürfte das *F. P.* 642 200 [1927] des ELEKTRIZITÄTSWERKS LONZA gedacht sein, nach welchem der obere Teil der Schmelze, die in neutraler oder reduzierender Atmosphäre erzeugt wird, zum Abstich gebracht wird, bevor alle Kohle verbraucht ist; die Probe ist dann noch grau und nicht weiß.

Mit guter Ofenführung ist noch nicht alles getan; denn auch der Abstich will sachgemäß behandelt werden, u. zw. liegt hier vielleicht die Ursache, daß trotz bester Ofenführung und trotz richtiger analytischer Zusammensetzung die einzelnen Abstiche oft sehr verschieden gut ausfallen, wenn den Herstellern die Erfahrung fehlt. Die Gründe dafür sind nicht immer leicht zu entdecken. Es ist z. B. begreiflich, daß zu schnelles Abkühlen eine genügende Ausbildung der Krystalle verhindert, also bei der Körnung viel Staub oder lockere Krystallagglomerate ergibt.

Trotzdem empfiehlt CARBORUNDUM CO. (*A. P.* 1 524 134 [1922]) Ablöschen in Wasser. Auch LONZA (*F. P.* 639 645 [1927]) schreckt das Produkt in kaltem fließenden Wasser ab, zerstäubt es allerdings vorher mittels Preßluft, wobei Krystalle von der richtigen Größe, zu lockeren Agglomeraten vereinigt und leicht zu trennen, entstehen sollen; unzerstäubtes Al_2O_3, in Wasser gebracht, gibt leicht explosive Gase. PETTIGREW und GERBEL (*D. R. P* 268 930 [1911]) haben sich das langsame Abkühlenlassen in einem von Vakuum umgebenen Gefäß patentieren lassen, aber ihr Verfahren wohl kaum im Großbetriebe durchgeführt. MILLS (*E. P.* 16529 [1900]) beeinflußt die Krystallgröße dadurch, daß er rasch oder langsam, mit oder ohne Rühren abkühlen läßt, auch kein für den Großbetrieb zu begrüßender Vorschlag.

Die Abstiche, Kugelkalotten von etwa 1 *m* Durchmesser und 30—40 *cm* Dicke, werden mit dem Vorschlaghammer in kopfgroße Stücke zerschlagen, beurteilt und, wenn sie brauchbar sind, durch mehrere Backenbrecher abnehmender Maulweite, darauf durch andere Zerkleinerungsmaschinen auf die für den Verkauf gangbaren Korngrößen gebrochen. Durch geeignete Wahl der Zerkleinerungsmaschinen kann man erreichen, daß möglichst wenig Staub anfällt; auch die Bevorzugung derjenigen Korngrößen, die am meisten gebraucht werden, ist möglich. Ob die magnetische Scheidung, die zur Entfernung der doch noch eingeschlossen gebliebenen Ferrosiliciumstückchen unumgänglich notwendig ist (ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA, *F. P.* 641 805 [1927]), hier einsetzt oder erst nach der Siebung, ist gleichgültig.

Durch Siebung werden die Körner in 36 Korngrößen zwischen 0,1 und 4 *mm* aufgeteilt, durch einen Windsichter von anhaftendem Staub befreit und eventuell gewaschen. Es kommt sehr darauf an, daß die einzelnen Kornnummern in ihrer Größe sehr einheitlich sind. Auch Schlämmen wird hier und da angewendet, besonders zum Entfernen des Staubes; doch neigt der Staub, da Korund sich schwer benetzt, zum Zusammenballen und Ausfallen. Nach VIERHELLER (*D. R. P.* 399 725, 414 909) soll ein Zusatz von 0,04% Sulfitablauge von 33—35° *Bé* diesem Übelstande abhelfen und den Staub in Suspension halten.

Von den Körnern verlangt man festen inneren Zusammenhalt, also, daß sie einem einheitlichen Krystalle entstammen, weil ihre aus der Schleifscheibe hervorragenden Teilchen sonst abbrechen, wodurch die Scheibe unwirksam wird. Das tritt auch leichter bei sehr reinem, besonders hartem Material ein, weniger leicht bei dem zäheren Kunstkorund mit nur 94—96% Al_2O_3. Titan scheint günstig auf die Härte zu wirken. Die Körner sollen scharfkantig sein, um sich in das Schleifgut besser einzufräsen; auch haften scharfkantige Körner besser in dem Futter der Schleifscheiben, in das sie eingebettet werden. Diese Haftfähigkeit wird noch durch eine rauhe Oberfläche erhöht, weshalb CARBORUNDUM CO. (*E. P.* 193 081 [1921]) die Körner mit Säure behandelt und erwärmt, z. B. mit 2%iger Lösung von H_3BO_3 1^h lang auf 500°; auch H_3PO_4, HF und H_2SO_4 eignen sich dafür. Einschlüsse von $FeSi$ sind deshalb gefährlich, weil es mit dem meist alkalischen Futter der Scheiben leichtflüssige Silicate gibt, die beim Brennen zum Entstehen von

Lunkern führen; man erkennt die Metalleinschlüsse zu spät an den roten Flecken der fertigen Scheiben. Aus allen diesen Gründen ist die obenerwähnte Begutachtung des Produktes in Blockform keine einfache Sache. Zweckmäßigerweise sollte man außer der Härte- und Zähigkeitsprüfung sowie der mikroskopischen Untersuchung der aus einer Probe gemachten Körner noch Probescheiben auf die Schleifkraft untersuchen; das hält aber den Betrieb zu sehr auf.

Die Kunstkorundindustrie hat sich vor allem dort angesiedelt, wo Wasserkräfte verfügbar und Bauxitlager nicht allzu entfernt sind. Es gibt heute bereits eine große Anzahl von Fabriken für Korund, in Amerika sowohl wie in Europa. Die Produktion dürfte in Amerika und Canada etwa 75 000 *t* und in Europa etwa 25 000 *t* pro Jahr betragen. Ein Vorteil dieser Fabrikation ist, daß längere oder kürzere Betriebsunterbrechungen, besonders bei Öfen mit mehreren Elektroden oder beim Blockbetrieb, ohne weiteres zulässig sind. Der Energieverbrauch ist groß; man rechnet 0,3 0,4 *kW*-Tag pro 1 *kg* beim Blockbetrieb, kommt aber beim Abstichbetrieb mit 0,2 *kW*-Tag/*kg* aus. Dies gibt neben den Bauxit- und Kohlenpreisen einen ersten Anhalt für die Herstellungskosten. Im übrigen wäre eine Kostenrechnung nur irreführend; denn es haften der Kunstkorundherstellung zu viel Nebenarbeiten an, die sich ganz nach der erstrebten Güte des Produktes richten. Jedenfalls kosten die fertigen Körner das Doppelte oder mehr im Vergleich zum Rohkorund in Stücken.

Literatur: Askenasy: „Technische Elektrochemie I". Braunschweig 1910 (Beitrag von F. Hiller über „Geschmolzene Tonerde„), wo auch die ältere Literatur angegeben ist. - *Chem.-Ztg.* 35, 678, 895 und 1008 [1911]. - *Met. and Chem. Eng.* 9, 225 [1911] und 10, 129 [1912]. Beecher, *Journ. Amer. chem. Soc.* 6, 292 [1923]. W. Elliamson, Metal Ind. 16, 128 [1918]. Schwarz, *Österr. Chemiker-Ztg.* [2] 14, 126 [1911]. - Schneider, *Chem.-Ztg.* 1928, 285. *H. Danneel.*

Kunstleder s. Lederersatz.

Künstliche Riechstoffe s. Riechstoffe, künstliche.

Kunstseide nennt man die auf maschinellem Wege durch Auspressen gelöster Kolloide aus feinen Öffnungen unter Koagulation des austretenden Flüssigkeitsstrahls und schließlicher Erhärtung des gebildeten Fadens erzeugte Gespinstfaser. Da als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung im großen bis jetzt ausschließlich Cellulose verwendet wird, so hat die Kunstseide ihrer chemischen Natur nach mit dem Produkt der Seidenraupe nichts gemeinsam: sie ist keine synthetische Maulbeerseide. Indessen besitzt sie so viel Ähnlichkeit mit der Naturseide in bezug auf den physikalischen Vorgang der Fadenerzeugung sowie auch in verschiedenen äußeren Eigenschaften und in der Verwendung, daß der Name „Kunstseide" wohl als gerechtfertigt erachtet werden kann. Auch hat sich das Verhältnis zur Naturseide schließlich anders gestaltet, als man anfänglich wohl annahm, was in den Eigenschaften der Kunstseide, teils in den ihr anhaftenden Mängeln, teils aber auch in ihrer außerordentlichen Anpassungsfähigkeit begründet ist. Ihrem hervorragenden Glanz, welcher den der Naturseide an Stärke erheblich übertrifft, steht nämlich auf der anderen Seite auch heute noch ein empfindlicher Mangel an Festigkeit, besonders in nassem Zustande, gegenüber. Infolgedessen erscheint die Kunstseide auch bezüglich ihrer Verwendung weniger als ein ausschließliches Ersatzprodukt der Naturseide; ihre Eigenschaften weisen ihr vielmehr zum größten Teil andere, wenn auch nah verwandte Anwendungsgebiete zu.

Geschichtliches. Die Geschichte der Kunstseidenindustrie ist ein Siegeslauf menschlicher Experimentierkunst. Wohl selten übertraf in einer Industrie der erzielte Erfolg so wie hier die ursprünglichen Erwartungen; selten vermochten sich Betriebe nach den ersten Kampfjahren alsbald zu so hoher Rentabilität emporzuschwingen, wie dies bei zahlreichen Kunstseidefabriken der Fall war, die sich großen Teils auch bis auf den heutigen Tag auf solcher Höhe gehalten haben. Freilich wurde dieser Erfolg nicht an allen Stellen erzielt, wo man um ihn kämpfte. Auch die Geschichte der Kunstseideindustrie ist reich an großen vergeblichen Opfern, Enttäuschungen und vollständigen Mißerfolgen, an denen allerdings häufig auch die Unbesonnenheit schuld trug, mit der man, verlockt durch die Erfolge anderer Kunstseidefabriken, neue Unternehmungen ins Leben rief, ohne die nötigen Mittel und Erfahrungen zu besitzen. Nur ein Millionenunternehmen kann sich heute an diese Fabrikation heranwagen und auch dieses nur dann mit der sicheren Aussicht auf Erfolg, wenn es auf die eine oder andere Weise seine Wurzeln in einer der vielen bereits bestehenden Gesellschaften hat.

Nach neueren Forschungen taucht die Idee der Kunstfasererzeugung (u. zw. aus künstlicher, leimartiger Masse) zum ersten Male in einer Arbeit des Engländers Robert Hooke im Jahre 1665 auf, ohne daß sie aber damals irgend welche praktischen Versuche im Gefolge gehabt hätte. Auch als im Jahre 1734 Réaumur, offenbar ohne Kenntnis der Hookeschen Arbeit, das Problem der Erzeugung künstlicher Fäden aufs neue erörterte, war Chemie und Technik noch nicht reif zur Verwirklichung dieser Idee.

Erst 120 Jahre später finden sich die ersten Anfänge künstlicher Fadenerzeugung in dem aus dem Jahre 1855 stammenden *E. P.* 283 von AUDEMARS (aus Lausanne), der aus dem nitrierten Bast von Maulbeerzweigen durch Auflösen in Äther-Alkohol sich ein Kollodium herstellte, aus welchem er mittels einer Stahlspitze Fäden zog, die an der Luft erstarrten und auf eine Spule aufgewickelt wurden. Das Verfahren, dem vor allem die Durcharbeitung des maschinellen Teiles gänzlich fehlte, erlangte aber keinerlei praktische Bedeutung. Seit dem Jahre 1882 stellte sodann J. W. SWAN und eine Reihe anderer Engländer (WYNE und POWELL, WESTON, SWINBURNE, CROOKES) Cellulosenitratfäden fabrikmäßig her als Zwischenprodukte in der Fabrikation von Kohlefäden für elektrische Glühlampen. Aber obwohl diese Fäden bereits nach dem später in der Kunstseideindustrie ganz allgemein benutzten Prinzip der Fadenerzeugung hergestellt waren, obwohl man sich mit dem Gedanken beschäftigte, diese Fäden als Textilmaterial zu benutzen, und SWAN auf einer Londoner Ausstellung im Jahre 1885 sogar Tücher zeigte, die aus derartigen Fäden nach ihrer Denitrierung gewebt waren, so blieben doch auch diese Versuche für die Entwicklung der Kunstseidenindustrie unfruchtbar. Erst die Arbeiten des Grafen HILAIRE DE CHARDONNET brachten eine wirkliche Lösung dieses industriellen Problems und bildeten den Ausgangspunkt für die ganze weitere Entwicklung der Kunstseidefabrikation.

Nach seinen eigenen Angaben wurde CHARDONNET auf die Idee der Kunstseideerzeugung gebracht, als er bei Besichtigung einer Zellstoffabrik den aus dem Kocher herauskommenden seideglänzenden Zellstoff sah. Der Umstand, daß er durch seine Arbeiten auf dem Sprengstoffgebiet mit der Nitrierung der Cellulose, insbesondere auch mit den Löslichkeitseigenschaften des nitrierten Produktes, der sog. „Nitrocellulose", schon einigermaßen vertraut war, führte ihn zu demselben Ausgangsmaterial, das schon von AUDEMARS und später von SWAN und Genossen benutzt worden war, zum Cellulosenitrat. Auch das Prinzip der Fadenerzeugung entsprach ganz dem schon von SWAN angewendeten, wie es sich auch seitdem ausschließlich in Gebrauch befindet. Die Spinnlösung (Kollodium) wurde durch sehr feine Öffnungen in ein fällendes Medium ausgepreßt und mehrere der koagulierten Einzelfäden zu einem Fadenbündel, dem Hauptfaden, zusammengefaßt und aufgewickelt. Die Fabrik von M. E. MERTZ in Basel baute nach CHARDONNETs Angaben die erste Kunstseidespinnmaschine. Es war CHARDONNET von Anfang an klar, daß die maschinelle Ausarbeitung des Verfahrens für die Erzeugung eines brauchbaren Produktes mindestens ebenso wichtig sei wie die Eigenschaften der Spinnlösung. Schon im Jahre 1884 hatte er der Akademie der Wissenschaften zu Paris ein versiegeltes Schreiben überreicht, welches eine Beschreibung seines ersten Verfahrens enthielt, und im folgenden Jahre wurden seine ersten Patente veröffentlicht (*F. P.* 165 349; *D. R. P.* 38368). Nachdem er auf der Pariser Ausstellung 1889 zum ersten Male weiteren Kreisen seine Kunstseide, die damals allerdings noch aus nicht denitrierten und daher explosiven Cellulosenitratfäden bestand, bekannt gemacht hatte, gelang es ihm im Jahre 1891, in Besançon eine Aktiengesellschaft mit 6 000 000 Fr. zu gründen, die SOCIÉTÉ ANONYME POUR LA FABRICATION DE LA SOIE DE CHARDONNET. Eine zweite kleinere Fabrik wurde gleichzeitig in Spreitenbach in der Schweiz errichtet. Aber erst nach jahrelangem Ringen, nachdem die Spreitenbacher Fabrik den Betrieb vorübergehend eingestellt und die Gesellschaft zu Besançon ihr Aktienkapital auf 2 000 000 Fr. herabgesetzt hatte, war das Unternehmen von Erfolg gekrönt, hauptsächlich durch die Auffindung eines guten Denitrierverfahrens. Inzwischen hatte LEHNER sein „Naßspinnverfahren" für Kollodiumseide ausgearbeitet und im Jahre 1894 mit Hilfe englischen Kapitals die Errichtung einer Fabrik in Glattbrugg (Schweiz) zustande gebracht. Diese wurde später mit der inzwischen wiedereröffneten CHARDONNET-Fabrik zu Spreitenbach vereinigt unter der Firma „VEREINIGTE KUNSTSEIDEFABRIKEN A.-G., Frankfurt am Main", die in Bobingen bei Augsburg und in Kelsterbach bei Frankfurt noch weitere Betriebe errichtete. Auch die Gesellschaft zu Besançon baute Fabriken im Ausland, in Sárvár (Ungarn) und in Padua. In Belgien entstand um die Jahrhundertwende die SOCIETÉ DE SOIE ARTIFICIELLE DE TUBIZE.

Schon im Jahre 1890 war dem Franzosen DESPAISSIS ein ganz neues Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide patentiert worden (*F. P.* 203 741), bei welchem nicht Kollodium (aus Cellulosenitrat), sondern eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak als Spinnflüssigkeit benutzt wurde. Der frühe Tod des Erfinders verhinderte zunächst den weiteren Ausbau und die Ausbeutung seines Verfahrens. Erst 7 Jahre später kam in Deutschland das fast wörtlich dem DESPAISSISschen Patent entsprechende *D. R. P.* 98642 von PAULY zur Anmeldung, dem alsbald die das Verfahren noch weiter ausbauenden und verbessernden Patente von BRONNERT, FREMERY und URBAN folgten (*D. R. P.* 109 996, 111 313, 119 098, 119 099, 115 989 u. a. m.). Gleich nach Erteilung der ersten Patente im Jahre 1899 wurde eine Gesellschaft mit einem Stammkapital von 2 Million. M. gegründet, die „VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN A.-G.", zunächst mit dem Sitz in Aachen, der aber schon 1901 nach Elberfeld verlegt wurde. Fabriken wurden in Oberbruch (Bezirk Aachen) und Niedermorschweiler (bei Mülhausen im Elsaß) errichtet.

Mittlerweile war die Nachfrage nach Kunstseide auf dem Textilmarkt rapid gestiegen. Die Verwendungsmöglichkeiten mehrten sich. Der Fabrikation von Bändern in der Aargauer Hutindustrie, die zu den ersten Konsumenten der Kunstseide zählte, folgte die Erzeugung von kunstseidenen Besätzen, Borten, Einsätzen u. s. w. in der Barmen-Elberfelder Besatzindustrie.

Auch war man in den Kreisen der Naturseideproduzenten allmählich zu der Einsicht gekommen, daß die Kunstseide keineswegs der Todfeind der natürlichen Seide sei, den man anfangs in ihr gefürchtet und bekämpft hatte, gegen den man in Italien sogar die Hilfe der Regierung anrufen zu müssen glaubte, welche dem immer mehr um sich greifenden „Betrug", der schon in dem Namen „Kunstseide" liege, mit behördlichen Maßnahmen zu Leibe gehen sollte. Es dauerte nicht lange, da konnte man als sichtbares Zeichen der Aussöhnung in Geweben Kunstseidefäden mit solchen von Naturseide einträchtig verschlungen finden.

Wenn auch einzelne Fabriken (z. B. WOLSTON in England, FISMES in Frankreich) es zu keinem Erfolge brachten und wieder stillgelegt werden mußten, so war im ganzen doch ein schnell vorwärts-

schreitender Aufschwung der Kunstseideindustrie zu verzeichnen. Im Anfang des neuen Jahrhunderts begünstigte die durch die Mode gesteigerte Nachfrage diese Branche außerordentlich und brachte den Gesellschaften hohe Dividenden, was seinerseits wieder zur Gründung neuer Firmen verlockte. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld, gründeten in Frankreich die Firma La Soie Artificielle, Paris, mit Fabriken in Givet und in Izieux und in Österreich im Jahre 1904 im Verein mit der Niederösterreichischen Escompte Gesellschaft die Erste Österreichische Glanzstoff-Fabrik A. G. zu Wien mit ihrem Betrieb in St. Pölten, der 1906 mit einer täglichen Produktion von 125 *kg* Seide eröffnet wurde, schließlich in England (Liverpool) die British Glanzstoff Manufacturing Co. Ltd. mit Fabrikanlagen in Flint. Andere Gesellschaften entstanden in Beaulieu (1904), Hanau (1905), Brüssel (1905) und anderen Orten. Man zählte im ganzen im Jahre 1906 bereits 22 große Kunstseidefabriken, u. zw. in Deutschland 7, Frankreich 6, Schweiz 4, Italien 3 und England 2. Neben Kunstseide stellten diese Fabriken auch andere auf ähnliche Weise erzeugte Gebilde her, insbesondere dickere Einzelfäden, das sog. künstliche Roßhaar, welches zum Flechten von Damenhüten u. dgl. ausgedehnte Verwendung fand.

Das Kupferoxydammoniakverfahren hatte nach seiner Ausarbeitung, die es besonders durch die Elberfelder Glanzstoff-Fabriken erfahren hat (vgl. z. B. *D. R. P.* 190 217 [1904], 169 567 [1905], 235 134 [1906], 208 472 [1907], 218 490 [1907], 229 863 [1907]), seine Überlegenheit über das Cellulosenitratverfahren, nicht zum wenigsten auch hinsichtlich der Herstellungskosten, bald erwiesen. Aber schon war ein dritter Konkurrent auf dem Plan erschienen, von dem es allerdings lange Zeit zweifelhaft blieb, ob er als gefährlicher Nebenbuhler zu fürchten sei oder nicht: die Viscoseseide. Die Engländer Cross, Bevan und Beadle hatten im Jahre 1891 die wissenschaftlich interessante und technisch bedeutungsvolle Entdeckung gemacht, daß die zuerst von Mercer hergestellte Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff reagiert unter Bildung eines Natriumcellulosexanthogenats, dessen wässerige Lösung sie ihrer großen Zähflüssigkeit halber „Viscose" nannten; vgl. *E. P.* 8700 [1892], 4713 [1896] sowie *D. R. P.* 70999 [1893] und 92590 [1896]. Diese Lösung erwies sich als ebenso geeignet für die Herstellung glänzender Fäden wie Kupferoxydammoniakcelluloselösung. Charles Henry Stearn fand ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Fäden u. s. w. aus Viscose, indem er Ammonsalzlösungen als Fällmittel benutzte (*D. R. P.* 108 511). Sowohl die Crossschen wie die Stearnschen Patente wurden in England von der Fabrik Samuel Courtauld & Co., Coventry, in Deutschland von den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken, Sydowsaue bei Stettin, erworben, von welchen das Viscoseverfahren noch weiter ausgebaut und vervollkommnet wurde, so daß es alsbald, zumal es das billigste Verfahren der Kunstseideerzeugung war, als gefährlicher Konkurrent den älteren Verfahren gegenübertrat. Insbesondere war das im Sydowsauer Betrieb von M. Müller und P. Koppe erfundene, später noch weiter vervollkommnete Verfahren des *D. R. P.* 187 947 (Benutzung eines schwefelsauren Salzbades) von großer Tragweite. Bald wurden weitere Viscoseseidefabriken gegründet, so in Pirna a. E., in Argues-la-Bataille, Alost (Belgien), Emmenbrücke (Schweiz), ferner in Italien (bei Mailand), in Spanien (bei Barcelona), in Nordamerika (Landsdown, Chester). Bis etwa zum Jahre 1909 erreichte die jährliche Weltproduktion an Kunstseide bereits die ansehnliche Höhe von 5 Millionen *kg*.

Die Arbeit der folgenden Jahre brachte auf dem Kunstseidegebiet keine Erfindung von epochemachender Bedeutung, die sich zugleich schon technisch hätte auswirken können. Nur ganz in der Stille, sozusagen hinter den Kulissen der industriellen Schaubühne, waren geschäftige Hände dabei, eine wichtige Neuerung vorzubereiten, und zwar die Herstellung einer ganz neuartigen Kunstseide: der Acetatseide. Auf die geschichtliche Entwicklung dieser Kunstseideart, die schon im Anfang des neuen Jahrhunderts mit den Versuchen zur Herstellung eines brauchbaren Celluloseacetates einsetzte, werden wir unten noch eingehender zu sprechen kommen. Im übrigen war die Arbeit dieser Jahre vor allem dem Ausbau der bestehenden Verfahren gewidmet, und es wurden besonders für das Viscoseverfahren eine ganze Reihe wertvoller Verbesserungen erzielt. Unter diesen war besonders die von Hottenroth und Melzer in Sydowsaue und gleichzeitig von den Elberfelder Glanzstoff-Fabriken in Oberbruch gefundene Verbesserung des Müller-Koppeschen Spinnbades von Wichtigkeit (vgl. *D. R. P.* 287 955 [1912]). Allmählich hatte sich auch ein Umschwung in der Verwendung der verschiedenen Kunstseidearten vorbereitet, der die Viscoseseide an erste Stelle rückte und mit dem Jahre 1913 als vollendete Tatsache betrachtet werden muß. Das erste, aber auch teuerste Kunstseideherstellungsverfahren nach Chardonnet war seit geraumer Zeit mehr und mehr ins Hintertreffen geraten und konnte schließlich nur noch da rentabel betrieben werden, wo, wie z. B. in Belgien, Alkohol und Äther nicht mit hohen Verbrauchssteuern belegt waren. Hinsichtlich der Produktionshöhe waren die Chardonnet-Seidefabriken bis etwa 1912 noch die bedeutendsten. Neugründungen nach diesem Verfahren dürften aber schon seit längerer Zeit als aussichtslos gelten und nicht mehr stattfinden. Nicht wenig trug zu dem erwähnten Umschwunge bei, daß es den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld, gelungen war, eine Verständigung mit einer ganzen Reihe in- und ausländischer Kunstseidefabriken herbeizuführen, nachdem der Donnersmarcksche Viscoseseidebetrieb zu Sydowsaue schon im Jahre 1911 mit allen Patentrechten an die genannte Elberfelder Firma übergegangen war und zunächst in deren Fabriken fortgeführt wurde. Auch Fabriken, wie die in Tubize und in Obourg, welche das Chardonnet-Seideverfahren noch mit bestem Erfolge betrieben, nahmen (1913) im Einverständnis mit den Patentinhabern das Viscoseverfahren auf, wenn auch einstweilen nur im Nebenbetrieb. Übrigens war auch im Verbrauch der Kunstseide eine Verschiebung eingetreten, indem die besonders im Wuppertal blühende Besatzartikelbranche, welche fast 30 Jahre lang der Hauptkonsument der Kunstseide war, seit einigen Jahren von der Mode immer weniger begünstigt wurde. An deren Stelle traten andere Zweige der Textilindustrie, besonders Stickerei, Weberei (Krawattenstoffe, Futterstoffe, Plüsch u. dgl.) und Wirkerei, die immer größere Mengen Kunstseide konsumierten, so daß deren Gesamtverbrauch nicht nur auf der alten Höhe blieb, sondern immer noch weiter stieg.

Es waren auch schon seit langerer Zeit zahlreiche Versuche unternommen worden Kunstseide aus verschiedenen anderen Substanzen (Gelatine, Casein) zu erzeugen, welche der Naturseide chemisch nahe standen und mit denen man daher der Naturseide ahnlichere vor allem wasserfestere Faden zu erzielen hoffte Zwar gedieh die Herstellung von Gelatineseide, die vor allem von A MILLAR betrieben wurde, so weit, daß das Produkt (Vanduraseide) von einer englischen Gesellschaft auf den Markt gebracht werden konnte Dasselbe war bei der von FRIEDR TODTENHAUPT hergestellten Caseinseide der Fall, welche von der zur Ausbeutung des Verfahrens gegrundeten Firma DEUTSCHE KUNSTSEIDEFABRIK G M B H, Harburg, erzeugt wurde Beide Produkte entsprachen aber nicht den an einen Textilfaden zu stellenden Anforderungen und verschwanden daher sehr bald wieder aus dem Handel Ebensowenig Erfolg hatten Versuche mit ahnlichen Substanzen (Albumin, Fibroin Pflanzengelatine u dgl) Auch Versuche mit Celluloseformiat, dem Ameisensaureester der Cellulose, schlugen fehl

Anders ging es mit der schon oben erwahnten Celluloseacetatseide Ihre Geschichte ist eng mit der des Rohmaterials, des Celluloseacetats, verknupft SCHUTZENBERGER war wohl der erste, welcher Cellulose acetylierte (1869) Das erzielte Produkt war aber technisch ebensowenig brauchbar wie die spater von FRANCHIMONT und GIRARD sowie nach den Verfahren von CROSS und BEVAN (*D R P* 85329 und *E P* 1676, beide aus dem Jahre 1894) hergestellten Acetate Auch die Verfahren von WEBER, WOHL BOESCH und STHAMER fanden keinen Eingang in die Technik Dies war erst der Fall bei dem Verfahren von LEDERER, welcher gemaß *D R P* 118 538 (1899) und 120 713 (1900) GIRARDsche Hydrocellulose mit Essigsaureanhydrid (in Verdunnung mit Eisessig) unter Zusatz geringer Mengen von Schwefelsaure (als Katalysator) in Celluloseacetat uberfuhrte Er fand spater (*D R P* 163 316 [1901]), daß man die Bildung von Hydrocellulose und die Acetylierung in eine Operation zusammenziehen kann Nach den Verfahren von LEDERER wurde zum ersten Male technisch in großerem Maßstabe Celluloseacetat hergestellt, u zw in dem Betrieb der GUIDO HENCKEL DONNERSMARCKSCHEN KUNSTSEIDEN- UND ACETATWERKE in Sydowsaue bei Stettin Dort wurde in Versuchen großeren Maßstabes, die sich bis zum Jahre 1911 hinzogen, das gewonnene Acetat auch zu kunstlichen Faden versponnen und so die erste Acetatseide hergestellt Diese entsprach aber bei weitem noch nicht den Anforderungen des Marktes Der starke hydrolytische Abbau des Cellulosemolekuls durfte wohl der Hauptgrund dafur gewesen sein, daß es den Faden an Geschmeidigkeit und Festigkeit fehlte

Inzwischen hatten (1901) EICHENGRUN und BECKER ein besseres Celluloseacetat durch direkte Acetylierung der Cellulose gewonnen (*D R P* 159 524), das sie als Triacetat erkannten (s auch Acetylcellulose, Bd **I**, 127) Dieses bildete den Ausgangspunkt fur die ganze weitere Entwicklung der Celluloseacetatindustrie Von großer Bedeutung war es, als es EICHENGRUN, BECKER und GUNTRUM gelang, die Acetylcellulose durch Behandlung mit Sauren zu hydratisieren und dadurch eine neue Art Acetylcellulose, namlich das acetonlosliche Cellulosehydroacetat, betriebsmaßig herzustellen Das Verfahren wurde spater noch vereinfacht durch direkte Behandlung der primaren Acetatlosung, entsprechend dem von MILES (*A P* 838 350 [1904]) gefundenen Verfahren Solche acetonlosliche Hydroacetate bilden auch fur die Herstellung der Acetatseide noch heute das Rohmaterial Noch standen allerlei Schwierigkeiten einer Entwicklung der Fabrikation dieser Spezialseide entgegen Erst der Einfluß des Krieges brachte den Stein ins Rollen

Der Weltkrieg hat zwar auch der Kunstseidenindustrie mancherlei Schwierigkeiten in technischer und wirtschaftlicher Beziehung bereitet, aber als Gesamtergebnis muß doch festgestellt werden, daß er sowohl an und fur sich wie auch in seinen Nachwirkungen dem Aufschwung der Kunstseidenindustrie außerordentlich forderlich war Der Heeresbedarf (Kartuschenbeutel, Gasmasken u dgl), der notwendige Ersatz mangelnder tierischer und pflanzlicher Textilstoffe fur Bekleidung und technische Zwecke (besonders durch die „Stapelfaser") der durch den Krieg herbeigefuhrte Ausfall der Naturseidenproduktion (22 Million *kg* im Jahre 1914 gegenuber 27 Million *kg* im Jahre 1912), das alles hatte eine außerordentlich vermehrte Nachfrage nach dem Kunstprodukt zur Folge In Europa sowohl wie besonders in Amerika war infolgedessen die Kunstseidefabrikation einer der wenigen Industriezweige, welche nur sehr wenig unter der wirtschaftlichen Depression litten Im Gegenteil! Es war ein fortgesetzter weiterer Ausbau und standige Vergroßerung der Fabrikation moglich, um mit der immer starker werdenden Nachfrage einigermaßen gleichen Schritt halten zu konnen Infolgedessen ist es nicht verwunderlich, daß auch manche Firmen, die vor dem Kriege nur noch mit Muhe ihr Leben fristeten, nun große Gewinne erzielten, und daß allenthalben bestehende Anlagen vergroßert, neue Anlagen errichtet, neue Firmen gegrundet wurden

Insbesondere in der Entwicklung der Acetatseidenindustrie (s o) spielte der Weltkrieg eine entscheidende Rolle Um wahrend des Krieges den großen Bedarf der Entente an Flugzeuglacken (aus Acetylcellulose) zu decken, waren mit ungeheurem Kostenaufwand die Anlagen der BRITISH CELLULOSE AND CHEMICAL MANUFACTURING CO in Spondon zu riesigen Werken ausgebaut worden Um die hierin, zum großten Teil von der britischen Regierung, investierten Kapitalien nach Kriegsende nicht zu verlieren, sah man, nach vergeblich versuchter Umstellung auf die Fabrikation von Acetatfilmen, keinen anderen Ausweg, als die Fabrikation von Acetatseide in großtem Maßstabe aufzunehmen Der Versuch gelang wider Erwarten gut, nachdem die beiden Hauptschwierigkeiten, mit welchen die Acetatseidenfabrikation noch behaftet war, uberwunden worden waren Es war dies einmal der hohe Einstandspreis und andererseits das scheinbar schlechte Anfarbevermogen der Acetatseide Die erstgenannte Schwierigkeit wurde im wesentlichen beseitigt, als es gelang, durch besondere Absorptionsverfahren die bei der Fabrikation verwendeten Losungsmittel fast restlos wieder zu gewinnen Bald fand man auch spezielle Farbemethoden, nach welchen es moglich war, auch die Acetatseide in jeder gewunschten Nuance echt zu farben Hier war insbesondere das von RENE CLAVEL (Basel) aufgefundene Verfahren (*D R P* 355 533 [1920]) von ausschlaggebender Bedeutung, an welches sich bald eine große Reihe weiterer mehr oder weniger gut brauchbarer Farbeverfahren fur Acetatseide

anschloß (s. u.). Damit war auch die Celluloseacetatseide in die Reihe der großtechnisch betriebenen Kunstseideherstellungsverfahren getreten.

Neben diesen 4 Kunstseideherstellungsverfahren, welche sich als Resultat der mühevollen Arbeiten von etwa 3 Jahrzehnten herausgebildet haben, ist noch als fünftes Verfahren die Herstellung der Celluloseätherseide zu nennen. Die schon vor etwa 20 Jahren besonders von LILIENFELD (Wien) und von *Bayer* (Elberfeld) hergestellten Celluloseäther, soweit sie wasserunlöslich sind, bilden hier das Rohmaterial. Sie haben zum Teil vielversprechende Eigenschaften; andererseits ist aber einstweilen noch der Herstellungspreis derartig hoch, daß es schon allein aus diesem Grunde noch sehr zweifelhaft ist, ob diese Kunstseidenart, die bis jetzt lediglich versuchsweise hergestellt wurde, in Zukunft einmal technische Bedeutung erlangen wird oder nicht.

Während der ganzen Nachkriegszeit hat die Kunstseidenproduktion eine stete Steigerung erfahren. Die Produktionszahlen, wie sie am Schluß im Abschnitt über „Wirtschaftliches und Statistisches“ mitgeteilt sind, übersteigen weit die kühnsten Träume der ehemaligen Erfinder und der ersten, ihren Fußstapfen folgenden Pioniere dieser Industrie.

Auch hinsichtlich des Verwendungszweckes bildet die Kriegs- und Nachkriegszeit in gewissem Sinne einen Wendepunkt in der Geschichte der Kunstseidenindustrie. Früher konnte man die Kunstseide nur als Faser von ganz eigentümlichem Charakter ansehen, die auch ihr eigenes, ganz spezifisches Verwendungsgebiet hatte und den anderen Textilfasern, insbesondere der Naturseide gegenüber, nicht als gefährliches Konkurrenzprodukt in Betracht kam. Das ist heute anders. Man stellt jetzt künstliche Fäden her, deren Eigenschaften denen der Naturseide außerordentlich nahe kommen, und man hat es auch sonst in hohem Maße gelernt, den künstlichen Faden dem jeweiligen Verwendungszweck weitgehend anzupassen. Infolgedessen wird z. Z. nicht nur die Naturseide von dieser Konkurrenz betroffen, die Kunstfaser findet auch schon ausgedehnte Verwendung in Geweben, Wirkwaren u. dgl., für welche früher ausschließlich Baumwolle, Wolle, Leinen u. s. w. in Betracht kamen. Insbesondere ist hier auch auf die verschiedenen Arten der „Stapelfaser“ hinzuweisen (unter welchen die „Vistra“-Faser der KÖLN-ROTTWEILER-PULVERFABRIKEN A. G. vor allem zu nennen ist), die man heute in vorzüglich spinnfähigem Zustande auf den Markt bringt, u. zw. je nach Bedarf hergerichtet, um nach Art der Baumwolle oder der Wolle u. s. w. versponnen und weiter verarbeitet zu werden. Auch die ein sehr leichtes, wolliges und vor allem wärmeisolierendes Material darstellende „Luftseide“ ist hier zu erwähnen, die aus Fäden mit luftgefüllten Hohlräumen besteht und deren Herstellung in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht hat.

Wie wenig allerdings, trotz der ungeheuerlich scheinenden Produktionsziffern, die Konkurrenz der verschiedenen Kunstfasern gegenüber den Naturfaserstoffen einstweilen ausmacht, erhellt aus der Tatsache, daß auch die heutige Weltproduktion an künstlicher Seide u. s. w. noch nicht 3% der Gesamtproduktion an Textilfaserstoffen ausmacht. Dieses Zahlenverhältnis läßt ohne weiteres erkennen, welche Entwicklungsmöglichkeiten für die Kunstfaserindustrie noch vorhanden sind, wenn auch die Herstellung der Kunstseide an sich als eine im Prinzip gelöste Aufgabe zu betrachten ist.

Die Herstellung der Kunstseide. Zur Zeit werden vier verschiedene Arten von Kunstseide fabrikmäßig erzeugt: Cellulosenitratseide (Kollodiumseide, CHARDONNET-Seide), Kupferoxydammoniakseide (PAULY-Seide), Viscoseseide und Celluloseacetatseide. Bei den drei zuerst genannten Kunstseidearten beruht der Unterschied zunächst in der Art der verwendeten Spinnlösung, während die fertige Seide ihrer chemischen Natur nach in allen drei Fällen, obwohl noch durch gewisse Reaktionen zu unterscheiden, aus hydratisierter Cellulose besteht, wenn man bei Kollodiumseide von dem auch nach der Denitrierung immer noch vorhandenen geringen Stickstoffgehalt absieht. Anders ist es bei der Celluloseacetatseidenfabrikation, bei welcher auch das fertige Produkt noch aus dem unveränderten Celluloseester besteht.

I. Allgemeiner Gang der Kunstseideerzeugung.

Das Prinzip der Fadenerzeugung ist bei allen Kunstseidearten das gleiche, dem Verfahren der Seidenraupe nachgebildete: die Spinnlösung (Cellulose- oder Celluloseesterlösung) wird unter Druck durch sehr feine Öffnungen in der Regel in eine Fällflüssigkeit, bei Kollodium- und Acetatseide auch direkt in die Luft, ausgepreßt; der dabei koagulierende Flüssigkeitsstrahl wird zu einem feinen Faden ausgezogen und unter Zusammenfassen mehrerer Einzelfädchen zu einem Hauptfaden aufgewickelt. Der so gebildete Faden wird dann der Nachbehandlung (Waschen, Bleichen u. s. w.) unterworfen. Es sind demnach in jedem Kunstseideherstellungsprozeß 3 Hauptphasen zu unterscheiden: 1. Herstellung der Spinnlösung, 2. das Spinnen der Seide, d. i. die eigentliche Fadenerzeugung, 3. die Nachbehandlung. Hundert und aber hundert Einzelheiten greifen in diesem höchst komplizierten Prozeß wie das Räderwerk einer Uhr ineinander, von denen keine einzige ohne empfindliche Störung des ganzen Prozesses außer acht gelassen werden darf.

Die Anforderungen, welche an einen zur Kunstseidedarstellung dienenden Grundstoff gestellt werden müssen, sind so groß und zahlreich, daß von allen zu diesem Zweck versuchten Substanzen sich bis jetzt nur eine einzige als brauchbar erwiesen hat: die Cellulose. Ihre Lösungen bzw. die ihrer Ester erfüllen die Bedingungen einer brauchbaren Spinnlösung, welch letztere durch ein geeignetes Fällmittel oder auch beim Verdunsten des Lösungsmittels koagulierbar ist zu einem homogenen Faden, der neben hohem Glanz auch genügend Festigkeit für die Weiterverarbeitung und Verwendung als Textilmaterial besitzt. Die Festigkeit hängt sehr davon ab, in welchem Zustande der Molekülaggregation die Cellulose sich befindet. Je mehr der große Molekurlarkomplex, den die Cellulose im natürlichen Zustande bildet, in kleinere Komplexe gespalten wird, umsomehr verliert sie an Festigkeit wie auch an Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, ein Umstand, der für die Kunstseideerzeugung von größter Wichtigkeit ist. — Die Cellulose findet entweder als Baumwolle in Form von Baumwollabfällen (Linters) oder als Holzzellstoff in Papp- oder Papierform Verwendung. Die Auswahl findet je nach dem angewendeten Verfahren und der speziellen Arbeitsweise statt. So wird z. B. Holzzellstoff auch heute noch fast nur für das Viscoseverfahren verwendet, während man zur Nitrierung, Acetylierung und für das Kupferoxydammoniakverfahren meist noch die Baumwolle (in Form von Linters) vorzieht.

Außer Baumwolle und Holzzellstoff ist auch das Cellulosematerial anderer Pflanzen oder Pflanzenteile versucht oder in Vorschlag gebracht worden, hat aber bis jetzt keinerlei Bedeutung erlangt.

Die Vorbehandlung des Cellulosematerials ist von großer Wichtigkeit, da sie die Eigenschaften des Kunstseidefadens, insbesondere die Festigkeit, sehr beeinflußt. Vor allem darf die Cellulose dem oben Gesagten zufolge nicht zu weit hydrolytisch abgebaut werden, wie dies durch Säuren geschieht, da sonst die Lösung nicht die erforderliche Viscosität und der Faden nicht die nötige Festigkeit erhält. Dagegen kann eine Hydratisierung (Mercerisation) des Cellulosematerials, wie sie durch Alkalien bewirkt wird, erwünscht oder gar erforderlich sein. Die Vorbehandlung besteht daher in der Regel in mehrstündigem Kochen unter Druck in alkalischer Lauge mit darauffolgendem Bleichen und Waschen. Besondere Sorgfalt erfordert das Bleichen, da einerseits ein vollkommenes Weiß verlangt wird, andererseits ein Überbleichen wegen der Bildung von Oxycellulose und der hiermit verbundenen Faserschwächung vermieden werden muß, Faktoren, die bei anderen Verwendungsarten der Cellulose (z. B. für Schießbaumwolle, Celluloid u. s. w.) viel weniger in Betracht kommen.

Allein nicht jede Cellulose- oder Celluloseesterlösung eignet sich auch ohne weiteres zum Spinnen von Kunstseide. Eine brauchbare Spinnlösung muß sehr vielen verschiedenartigen Anforderungen genügen. Um überhaupt zu einem zusammenhängenden Faden ausgezogen werden zu können, muß sie vor allem eine bestimmte Zähflüssigkeit (Viscosität) besitzen; die Lösung muß „spinnen", wie der Fachmann es nennt; sie darf z. B. an einem eingetauchten Stab weder als kompakte Masse hängen bleiben, noch abtropfen, sondern muß in Form eines gleichmäßigen Fadens von dem Stab herablaufen. Andererseits darf die Zähflüssigkeit aber eine gewisse Grenze nicht überschreiten, damit die Lösung ohne Schwierigkeit filtriert und leicht durch die Röhren der Apparatur transportiert und durch die sehr engen Spinnöffnungen ausgepreßt werden kann, ohne allzugroßen Druck zu beanspruchen. Die verlangte Festigkeit des Fadens erfordert aber für die Lösung eine möglichst hohe Konzentration an Celluloseprodukt, die ihrerseits wieder die Viscosität beeinflußt. Eine der wichtigsten und wegen der Ungleichmäßigkeit des Ausgangsmaterials oft auch eine der schwierigsten Aufgaben bei der Herstellung der Spinnlösungen ist es daher, Viscosität und Konzentration in Einklang miteinander zu bringen. Weiterhin muß die Spinnlösung auch absolut frei von ungelösten Teilen irgend-

welcher Art (Cellulose, Verunreinigungen) sowie in der Regel frei von Luft- und sonstigen Gasbläschen sein. Ungelöste Teilchen verstopfen die feinen Öffnungen der Spinndüsen; Gasbläschen unterbrechen an eben diesen Öffnungen leicht den Flüssigkeitsstrahl und geben so zum Abreißen des Fadens Veranlassung. Allerdings hat man in neuerer Zeit gelernt, zwecks Gewinnung der schon erwähnten „Luftseide“ (Kunstseidefäden mit Hohlräumen), auch mit Gasbläschen durchsetzte Viscoselösungen zu verspinnen. Feine Verteilung der Luft in der kalten Viscose und entsprechend gewählte Düsenöffnungen sind dabei notwendig. Die Spinnlösung muß einer sorgfältigen Filtration und, von dem Spezialfall der „Luftseide“ abgesehen, einer nicht minder sorgfältigen Entlüftung unterworfen werden. Die Filtration wird in Kammerfilterpressen (s. Bd. V, 358) bekannter Bauart vorgenommen, die je nach der Art der zu filtrierenden Spinnlösung mit Metall- oder Baumwollgeweben, Watte od. dgl. belegt sind. Indessen genügt diese einmalige Filtration nicht, um die Spinnlösung für den Durchtritt durch die sehr feinen Düsenöffnungen genügend rein zu erhalten, zumal auf dem Wege durch die Rohrleitungen immer noch die Gelegenheit vorhanden ist, daß neue Verunreinigungen (Partikelchen angegriffener Rohrleitungen, eingetrocknete Reststückchen alter Spinnlösung u. dgl.) in die Spinnmasse gelangen. Deshalb passiert diese beim Verspinnen auf dem Wege zur Spinndüse nochmals ein oder mehrere (in der Regel 2) Filter, die an der Spinnmaschine selbst angebracht sind (s. S. 28). Die Entfernung der Luftblasen geschieht durch längeres ruhiges Stehenlassen der Lösung (ev. unter Vakuum) in den Druckkesseln, aus welchen sie versponnen, d. h. direkt der Spinnmaschine zugeführt werden soll.

Vor dem Verspinnen machen die Spinnlösungen zum Teil noch einen sog. Reifeprozeß durch. Die Celluloselösungen haben nämlich die Eigentümlichkeit, unter steter Verkleinerung der spezifischen Oberfläche allmählich immer größere Molekularkomplexe des Celluloseproduktes zu bilden, bis zuletzt spontane Koagulation erfolgt. Äußerlich gibt sich das Fortschreiten dieses Prozesses durch Zunahme der Viscosität, Abnahme der Löslichkeit und entsprechende Änderung der Fällbarkeit zu erkennen. Man verspinnt die Lösung, wenn sie das für die Fällung mittels des jeweils anzuwendenden Spinnbades günstigste Stadium der Fällbarkeit erreicht hat, was in den einzelnen Betrieben nach verschiedenen, meist empirischen Reaktionen festgestellt wird. Bei Viscose beobachtete Hottenroth (*Chem.-Ztg.* **39**, 119 [1925]) die stete Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit während des Reifeprozesses und gründete darauf eine sehr bequeme Methode zur genauen Bestimmung des jeweiligen Reifegrades der Lösung. Die Methode besteht in der Messung der für die Koagulation der Lösung erforderlichen Menge einer bestimmten Salzlösung (z. B. wässeriger Chlorammonlösung). Der Reifeprozeß schreitet umso schneller fort, je höher die Temperatur der Lösung ist, was man in der Technik zur Beschleunigung der Reife benutzt. Die Kupferoxydammoniakcelluloselösungen sowie besonders die Viscoselösungen sind infolge dieses Prozesses nur beschränkte Zeit beständig, während die Kollodiumlösungen dauernd haltbar sind.

Wenn die Spinnreife, d. h. das für die Fadenfällung günstigste Reifestadium, eingetreten ist, so beginnt mit der Zuführung der Lösung zur Spinnmaschine die zweite und schwierigste Phase des ganzen Verfahrens, der eigentliche Spinnprozeß. So kompliziert dieser Prozeß auch ist, so mannigfaltig in Arbeitsweise und Apparatur er durchgeführt wird, und so verschiedenartig auch die hundertfachen Abänderungen sind, die speziell für diesen Prozeß vorgeschlagen und zum Teil auch in die Technik eingeführt worden sind, so ist doch bemerkenswert, daß man bei alledem bis heute nicht um Haaresbreite von dem von Anfang an benutzten Prinzip der Fadenerzeugung abgewichen ist, welches im Auspressen der Spinnlösung aus feinen Öffnungen in ein koagulierendes Medium und im Ausziehen und Aufwickeln des koagulierten Fadens besteht, wobei eine größere Anzahl von Einzelfädchen zu einem Hauptfaden

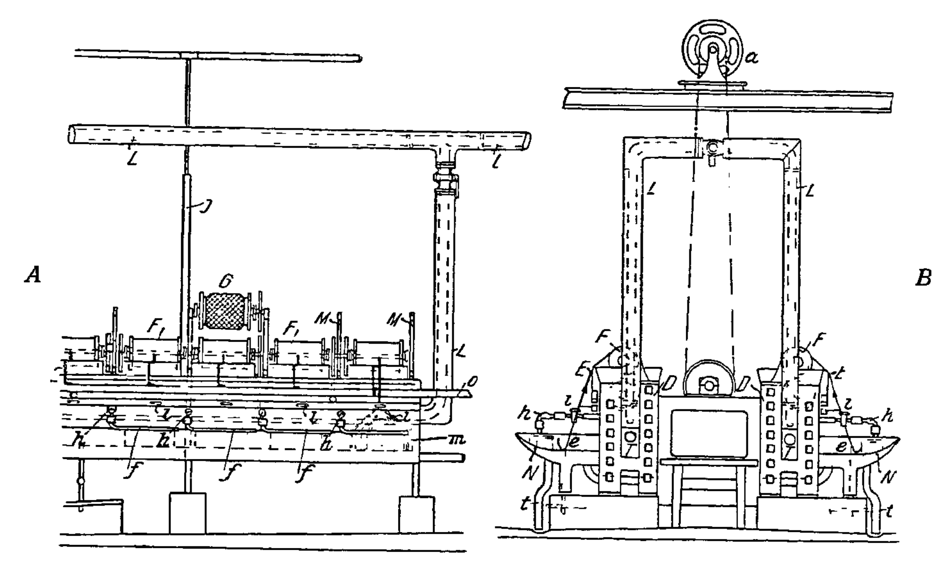


Abb. 2. Kunstseidespinnmaschine nach J. FOLZER „La soie artificielle et sa fabrication“ (*A* Vorder-, *B* Seitenansicht).

D Eisernes Maschinengestell; *N* Spinnbadbehalter; *L* Hauptzuführungsleitung für die Spinnlösung (Celluloselösung); *h* Abzweigleitungen für je einen Spinnkamm *f* (Düsengruppe); *e* Düsen; *m* Gruppe von Einzelfädchen; *i* erste, die Einzelfäden zusammenfassende, *E* zweite (bewegliche) Fadenführer, letztere auf der hin und her gehenden Stange *O* befestigt; *F* Aufwickelspulen; *M* Lager für vollgesponnene Spulen, *G* während des Auswechselns; *J* Zuführungsleitung für das Spinnbad; *t* Überlauf (Abflußrohr) des Spinnbades.

zusammengefaßt wird. Wie die Seidenraupe durch Zurückbiegen ihres Köpfchens jedesmal ein Strecken (Ausziehen) des ausgepreßten Fadens herbeiführt, so wird auch beim Kunstseidespinnverfahren durch den von der Aufwickelvorrichtung ausgeübten Zug stets eine mehr oder weniger weitgehende Streckung des noch nicht völlig fixierten Fadens bewirkt.

OTTO N. WITT gibt in seinem Vortrag über die künstlichen Seiden[1] eine anschauliche Theorie der Fadenbildung, die auch dem tatsächlichen Spinnvorgang sehr nahe kommt. Doch geht das Strecken bei dem ja immer einseitigen Abziehen des Spinnfadens nicht derart vor sich, daß die koagulierte äußere Haut in lauter einzelne Ringe zerreißt; vielmehr gleitet der äußere Hautzylinder in der Düsennähe über den noch vollkommen weichen inneren Kern hinweg. Der Vergleich mit dem Ausziehen eines Teleskops, den WITT an der genannten Stelle bringt, ist daher sehr zutreffend, wenn man sich das Okular des zusammengeschobenen Teleskops in der Düsennähe befindlich denkt und, am anderen Ende des Teleskops anfassend, das Ausziehen bewerkstelligt.

H. OST hat die Fadenbildung durch Projektion und photographische Aufnahmen beobachtet (*Ztschr. angew. Chem.* 1918, 144). Er kommt zu dem Schluß, daß eine Streckung des Fadens immer nur innerhalb der Düsencapillare oder unmittelbar an deren Mündung stattfinde. Das mag häufig zutreffen, aber doch nicht immer und wohl sicher nicht beim „Streckspinnen“ (s. u.).

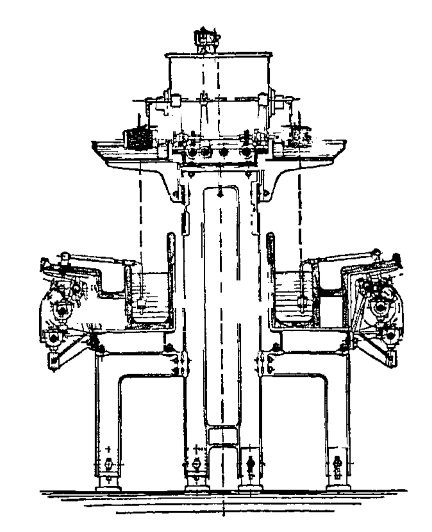


Abb. 3. Querschnitt der Spulenspinnmaschine von C. HAMMEL, Schönau bei Chemnitz.

Die Gesamtanlage der eigentlichen Spinnapparatur ist aus den beigefügten Abbildungen ersichtlich, welche Spinnmaschinen verschiedener Systeme darstellen. So sehen wir in Abb. 2 Vorder- und Seitenansicht einer Spulenspinnmaschine alten Systems (nach J. FOLZER, La soie artificielle et sa fabrication); Abb. 3 zeigt den Querschnitt und Abb. 4 die Gesamtansicht einer modernen

[1] OTTO N. WITT, Die künstlichen Seiden. Berlin, L. Simion Nachf., 1909, S. 6 und 7.

Spulenspinnmaschine der Firma C. HAMMEL, Schönau bei Chemnitz. Weiterhin sei noch auf die S. 38 und 39 ebenfalls in Querschnitt und Gesamtansicht gebrachten Abbildungen von Zentrifugenspinnmaschinen der RATINGER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESZEREI sowie auf die in Abb. 32, S. 56, dargestellte von O. KOHORN & Co., Chemnitz, gebaute Haspelspinnmaschine für Kupferseide hingewiesen. Auch die Firma C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz, baut moderne Kunstseidespinnmaschinen verschiedener Art.

Für die, wie oben schon erwähnt, noch erforderlichen weiteren Filtrationen schaltet man zuweilen an der Spinnmaschine in die vom Hauptrohr zu jeder Düse oder Düsengruppe führende Zuleitung noch ein größeres Plattenfilter ein, welches

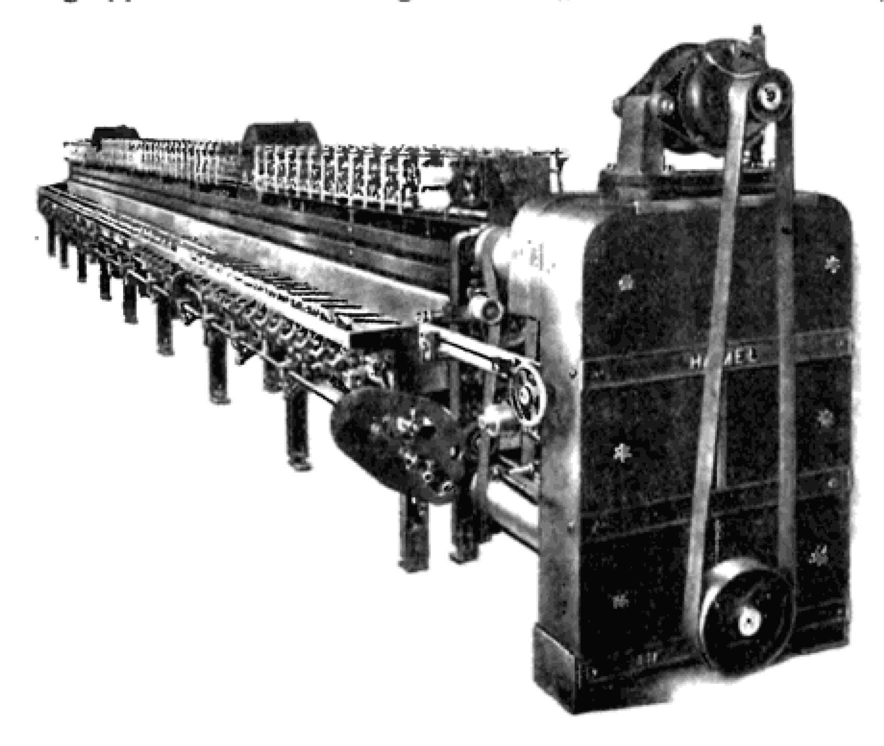


Abb. 4. Gesamtansicht der Spulenspinnmaschine von C. HAMMEL, Schönau bei Chemnitz.

in seiner Bauart ungefähr der einzelnen Kammer einer Filterpresse entspricht. An der Düse selbst liegt dicht bei der Austrittsstelle für die Spinnlösung nochmals ein kleines, mit Batist belegtes Filterplättchen. Aber schon vorher, noch ehe die Spinnlösung zur Düse gelangt, läßt man sie zweckmäßig nochmals ein etwas größeres Filter passieren. Als solches hat sich sehr gut bewährt die von CH. F. TOPHAM konstruierte „Filterkerze“ (*D. R. P.* 125 947 [1900]), die heute noch in ausgedehntestem Maße Verwendung findet und deren Einrichtung Abb. 5 zeigt.

Die Spinnlösung tritt von *a* über Ventil *b* durch den Kanal *c* bei *k* in die eigentliche Filterkerze ein, steigt in ihr empor bis etwa zur Mitte und tritt dann durch einen Kanal an die Oberfläche der Kerze, die mit zahlreichen Quer- und einigen Längsrillen versehen und mit Batist oder ähnlichem Filtermaterial *g* umwunden ist, das oben und unten in Vertiefungen der Kerze fest eingeschnürt wird (g_3). Die Spinnlösung verbreitet sich in den Rillen auf der Kerzenoberfläche, dringt durch das Filtermaterial in den Hohlraum g_2 der die Kerze umgebenden Hülse und von da durch Rohr *i* zur Düse *j*. Die Vorrichtung wird speziell für Viscose und Kupferoxydammoniaklösung zweckmäßig ganz in Hartgummi ausgeführt. Der Filterkörper wird durch die Schraube *e* bei *c* gegen den direkt an die Zuführungsleitung angeschlossenen Teil gepreßt und ist um diesen Punkt ausschwingbar, um die Düse beliebig aus dem Fällbad herausnehmen oder in dieses eintauchen zu können. Man hat derartige Vorrichtungen bisweilen auch so eingerichtet, daß die Zuführungsleitung beim Aufrichten der Düse, d. h. beim Herausnehmen aus dem Fällbade, selbsttätig abgesperrt wird (vgl. z. B.

C. A. Granquist, *D. R. P.* 111 333 [1899] und Gocher Olmuhle, *D. R. P.* 186 203 [1905]). Zweckmäßiger durfte aber die Absperrung durch ein besonderes Ventil erfolgen, zumal man oft auch aus der aufgerichteten Düse zwecks Probeentnahme, Entluftung u s. w Spinnflussigkeit entnehmen will.

Um beim Spinnen die erforderliche Gleichmäßigkeit des Fadens zu erzielen, muß in gleichen Zeiten (und damit für gleiche Fadenlängen) genau die gleiche Menge Spinnflüssigkeit bestimmter Konzentration aus der Düse heraustreten. Durch sorgfältige Regelung des Spinndrucks allein läßt sich dies nicht immer erreichen, da z. B. bei Verstopfung einzelner Düsenöffnungen oder bei der immer eintretenden allmählichen Vergrößerung des Filterwiderstandes u. s. w. auch bei gleichem Spinndruck doch nicht die gleiche Menge Spinnflüssigkeit aus der Düse tritt. Es ist daher im Prinzip richtiger und zweckmäßiger, die aus der Düse austretende Flüssigkeitsmenge zu regeln bzw. gleichmäßig zu halten, als nur für Regelung des Spinndruckes zu sorgen. Reguliervorrichtungen, wie z. B. der Druckregulator von Ch. F. Topham (*D. R. P.* 138 507), sind daher schon im Prinzip weniger zweckmäßig. Der Tophamsche Regulator erwies sich aber auch als viel zu kompliziert und unsicher für die Praxis. Trotzdem fehlt es auch nicht an neueren Versuchen, mit der Spinndruckregulierung allein auszukommen, und es ist bezeichnend, daß gerade diejenige Firma (Fr. Küttner, Pirna) das Problem der Titerregulierung neuerdings auf diesem Wege zu lösen sucht, welche zuerst (vor beinahe 20 Jahren) die heute meist im Gebrauch befindlichen Zahnradspinnpumpen (s. S. 31) für diesen Zweck einführte. Die neue Druckreguliervorrichtung von Fr. Küttner und E. Sidler, Pirna a. d. E, ist in dem *D. R. P.* 405 057 vom 17. März 1921 beschrieben. Sie besteht im wesentlichen darin, daß ein unmittelbar an den Spinnstellen (an Stelle der Spinnpumpen) angeordneter Behälter über der darin befindlichen Spinnlösung zusammengepreßte Luft enthält, die unter jeweils gleichbleibendem Druck gehalten wird. Wenn man bedenkt, daß die stete Schwankung der Flüssigkeitsmenge in dem Druckbehälter auch ein ständiges sorgfältiges Nachregulieren des Druckes erforderlich macht, andernfalls der Nutzen der Vorrichtung illusorisch bleibt, so kann man, ganz abgesehen von den obenerwähnten Nachteilen der Druckregulatoren, nicht annehmen, daß diese Vorrichtung einen vollwertigen Ersatz der Spinnpumpen bilden wird. Das gleiche gilt von der an sich sehr sinnreich erdachten Druckregulierung, welche G. Juer im *A. P.* 1 407 280 [1920] beschreibt. Die Vorrichtung ist wohl vor allem für das Spinnen von Kollodiumseide, das Spezialgebiet des Erfinders, gedacht, soll aber auch für andere Spinnlösung geeignet sein. Sie ist bei Spinnmaschinen zu verwenden, bei welchen die Spinnlösung mittels hydraulischer Pressen zu den Düsen gedrückt wird und die Preßkolben von einem Wasserakkumulator aus bewegt werden. Durch eine sinnreiche Vorrichtung wird unter Verwendung eines Differentialgetriebes der Preßdruck des Wasserakkumulators selbsttätig vergrößert oder verkleinert, je nachdem der die Spinnflüssigkeit fortdrückende Preßkolben sich zu langsam oder zu schnell bewegt.

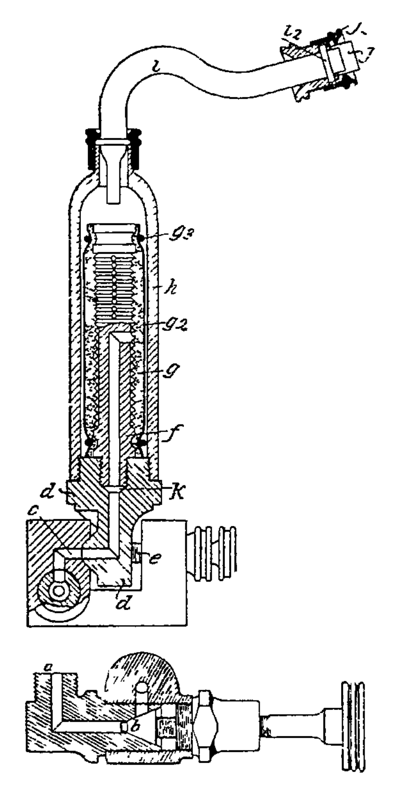


Abb 5. Filterkerze nach Ch F. Topham.

Die, wie erwähnt, zweckmäßigere Lösung des Problems durch Regulierung der aus der Spinndüse austretenden Flüssigkeitsmenge geschah durch Verwendung der Spinnpumpen, welche die Spinnlösung zur Düse drücken und in gleichen

Zeiten gleiche Flüssigkeitsmengen zu fördern vermögen. Auch dieser Weg wurde schon verhältnismäßig früh beschritten (etwa um 1905). Zunächst verwendete man ausschließließ Kolbenspinnpumpen. Erst später kamen die Zahnradspinnpumpen auf. Letztere sind bei ihrer einfachen und übersichtlichen Konstruktion verhältnismäßig billig und gestatten, eine außerordentliche Gleichmäßigkeit in der Fördergeschwindigkeit zu erzielen. Auch ist die Abdichtung bei ihnen leichter zu bewerkstelligen als bei den Kolbenpumpen. Doch haben sie den Nachteil, daß sie sich schneller abnutzen und daher eine viel kürzere Lebensdauer haben als Kolbenpumpen.

Kolbenspinnpumpen. Die zuerst konstruierten Pumpen waren noch recht kompliziert. Die kleinen Pumpen mit schnellaufenden Kolben, wie sie z. B. im *D. R. P.* 197 167 von DESMARAIS, MORANE und DENIS oder im *D. R. P.* 189 139 von GUIDO HENCKEL VON DONNERSMARCK beschrieben sind, haben keinen Eingang in die Technik gefunden oder wurden nach kurzer Zeit nicht weiter verwendet. Besser bewährten sich die größeren Pumpen, bei welchen die Spinnflüssigkeit aus einem größeren Zylinder durch einen mittels Spindel langsam vorrückenden Kolben ausgepreßt wird. Eine solche Pumpe, wie sie in Ermanglung besserer Konstruktionen jahrzehntelang beim Viscosespinnen verwendet wurden, ist z. B. im *F. P.* 399 727 von CH. LECLAIRE beschrieben. Gewissermaßen den Übergang zu den modernen, schnellaufenden Mehrkolbenpumpen bildet die zu dieser Kategorie gehörende, in *E. P.* 17876 [1907] beschriebene Spinnpumpe von TETLAY und CLAYTON. Das Prinzip der neuen Kolbenpumpen besteht darin, daß ein in einem Gehäuse gelagerter Umlaufkörper mit Längsbohrungen versehen ist, in welchen die Kolben durch eine am Ende des Gehäuses liegende schräge Platte eine hin und her gehende Bewegung erhalten. Dieses Prinzip findet sich bei allen modernen Kolbenspinnpumpen, die den ersten Konstruktionen gegenüber noch mehr oder weniger zweckmäßige Abänderungen aufweisen. Die gegen die schräge Platte gerichtete Bewegung kann ergänzt werden durch den Druck der Spinnlösung oder durch Federdruck oder auch durch Verbindung je zweier Kolben miteinander, die zu gleicher Zeit entgegengesetzte Bewegungsrichtung haben. Dasselbe erreicht man auch, wenn man an jedem Pumpenende eine Schräg- oder Taumelscheibe anordnet, wie dies z. B. bei der im *D. R. P.* 326 748 beschriebenen, in Abb. 6 dargestellten Pumpe von CH. SANDOZ der Fall ist.

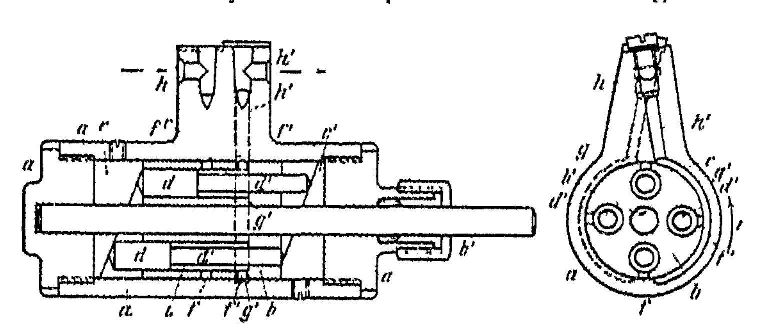


Abb. 6. Spinnpumpe nach SANDOZ.

Im Zylindergehäuse *a* befindet sich der auf der Welle *b'* aufgekeilte Pumpenkörper *b*, durch dessen Drehung sich die an den Stangen *d'* befindlichen Kolben *d* in den Ausbohrungen *c* bewegen, indem sie durch die Schrägscheiben *e* und *e'* zur Hin- und Herbewegung gezwungen werden. Die Bohrungen *c* stehen durch die seitlichen Schlitze *f* und *f'* mit den Kanälen *g* und *g'* in Verbindung, von welchen der eine an die Saugleitung *h*, der andere an die Druckleitung *h'* angeschlossen ist.

Bei dieser Anordnung müssen die Kolbenbohrungen natürlich durch den ganzen Zylinder hindurchgehen und die Kolbenenden an beiden Seiten des Zylinders hervorragen. Was die Anzahl der Kolben anbetrifft, so zieht man auf Grund theoretischer Überlegungen Pumpen mit 3, 6 oder 9 Kolben vor, baut aber verschiedentlich auch solche mit 2 und 5 Kolben. Die Verwendung von mehr als 3 Kolben soll nach E. GERBERICH (*Kunstseide* **1925**, 98) keinen Vorteil bieten. Bei der erwähnten Pumpe von SANDOZ sind die von den Schrägscheiben gesteuerten Kolben auch gleichzeitig die Förderkolben für die Spinnlösung. Die damit verbundenen Nachteile sucht die N. V. NEDERLANDSCHE KUNSTZIJDEFABRIEK gemäß

F. P. 554077 dadurch zu vermeiden, daß sie besondere Förderkolben für die Spinnlösung vorsieht, welche mit den von den schrägen Platten gesteuerten Kolben verbunden sind und von diesen bewegt werden. In dem (inzwischen gelöschten) *D. R. P.* 353226 hat die Firma P. HILLEBRAND eine Kolbenspinnpumpe beschrieben, die in Abb. 7 dargestellt ist. Das Charakteristische an dieser Pumpe ist, daß die Kolben *d* nicht unmittelbar auf der Hubscheibe gleiten, sondern durch die jedem Kolben zugeordneten Hilfskolben *n* bewegt werden. Infolgedessen kommen auf die eigentlichen Förderkolben *d* keine Seitendrücke zur Einwirkung. Im *D. R. P.* 359999 der GES. F. VERWERTUNG CHEM. PRODUKTE, Berlin, ist eine Kolbenspinnpumpe beschrieben, bei welcher mindestens 3 Kolben zur Anwendung kommen, die, ganz unabhängig voneinander und ohne miteinander gekuppelt zu sein, die Saug- und Druckbewegungen, durch eine Kurvenführung gesteuert, ausführen, wodurch eine besonders hohe Gleichmäßigkeit der Förderung, auch bei kleinsten Flüssigkeitsmengen, erzielt werden soll. Diese Vorrichtung dürfte indessen zu kompliziert und empfindlich für die starke Beanspruchung des Dauerbetriebes sein. Das gleiche gilt von der im *E. P.* 235452 von WISKEMANN und der im *D. R. P.* 394898 von COURTAULDS LTD. und TOPHAM beschriebenen Pumpe. Neu und eigenartig ist die im *D. R. P.* 456542 von E. LUNGE und COURTAULDS LTD. beschriebene, in der Konstruktion verhältnismäßig einfache Verbundpumpe für Viscose. Sie besteht aus einem Pumpenkörper, der zur Zwischenaufnahme für die Spinnflüssigkeit dient und 2 parallele Zylinderbohrungen mit 2 ebenfalls durchbohrten Pumpenkolben und 2 an den anderen Enden dieser durchbohrten Kolben sitzenden Abschlußzylindern besitzt. Es ist dies also gewissermaßen eine Kombination von 3 Kolbenpumpen, welche im Einklang miteinander so betätigt werden, daß die Spinnlösung auf dem Wege zum Auslaß der Reihe nach sämtliche Pumpenkammern durchströmt. An sich interessant ist der Versuch von F. SEIBEL, das bekannte Verhalten der innerhalb konischer Wände kreisenden Flüssigkeiten für Spinnpumpen zu benutzen. Seine im *D. R. P.* 375327 beschriebene Pumpe besteht daher in ihrem wesentlichsten Teil aus einem in entsprechend gestaltetem Gehäuse rotierenden Konus, der durch eine Feder fortwährend in abdichtender Lage gehalten wird.

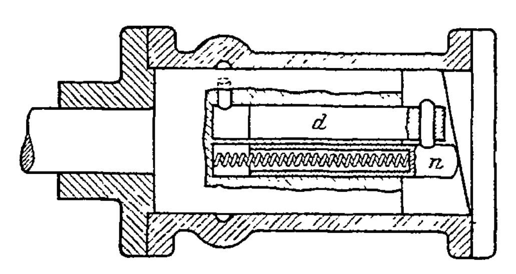


Abb. 7. Spinnpumpe nach HILLEBRAND.

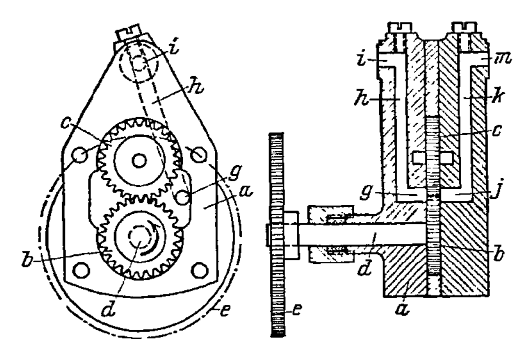


Abb. 8.
Zahnradspinnpumpe von FR. KÜTTNER.

Zahnradspinnpumpen. Das Prinzip dieser früher schon zum Ölpumpen benutzten Vorrichtungen besteht darin, daß 2 exakt ineinandergreifende, in flacher, enganschließender Kammer angeordnete Zahnräder die die Zwischenräume in der einen Kammer füllende Flüssigkeit beim Drehen mit nach der anderen Kammerhälfte nehmen. Verbindet man daher mit der einen Kammerhälfte ein die Lösung zuführendes Rohr und schließt an die andere Kammerhälfte ein Ableitungsrohr an, so findet beim Rotieren der Zahnräder ein ständiges Fördern der Flüssigkeit durch die Pumpe hindurch statt. Der hierbei auftretende Druck kann bei gut gebauten Pumpen über 10 *Atm.* betragen. Abb. 8 zeigt im Quer- und Längsschnitt die Einrichtung einer derartigen Pumpe, wie sie im *E. P.* 28320 [1912] von FR. KÜTTNER beschrieben ist.

In dem Gehäuse *a* sind die Zahnräder *b* und *c* angeordnet, von welchen das erste durch Welle *d* und Antrieb *e* in Umdrehung versetzt wird und das Rad *c* zwangläufig mitnimmt. Die Spinnlösung tritt durch *i*, Kanal *h* und Öffnung *g* ein, wird von den Zahnrädern weiter durch *j*, *k* und *m* zur Spinndüse befördert.

Besondere Maßnahmen, durch welche ein zu starkes Quetschen der Spinnflüssigkeit durch die Zahnräder vermieden werden soll, sind im *D. R. G. M.* 1 006 674 von F. EGGERSDÖRFER und im *D. R. G. M.* 1 010 271 von O. WINKLER beschrieben.

Kolbenspinnpumpen werden unter anderen von der WERDOHLER PUMPENFABRIK PAUL HILLEBRAND, Neuenrade i. W., Zahnradpumpen von A. NEIDIG und von GERBERICH & CO., beide in Mannheim, sowie von GEBR. LUDWIG, Grüna (Sachsen), hergestellt.

Die letzgenannte Firma stellt auch die neuerdings mehr und mehr in Gebrauch kommenden Drehkolbenpumpen (Exzenterpumpen) her. Bei den ersten Konstruktionen dieser Art war jeder der beiden Exzenterkolben, die in brillenartig angeordneten und durch einen Kanal verbundenen Arbeitsräumen liefen, auf je einer besonderen Welle gelagert. Die Wellen wurden durch entgegengesetzt umlaufende Zahnräder angetrieben, und ein in dem Verbindungskanal der Druckräume liegender gemeinsamer Widerlagerschieber glitt mit seinen Stirnflächen lose auf dem Umfang der Kolben. Verschiedene Nachteile dieser Konstruktion werden bei der jetzt von der Firma GEBR. LUDWIG, Grüna (Sachsen), hergestellten Pumpe vermieden. Bei dieser sind die Drehkolben hintereinander und versetzt zueinander liegend auf einer und derselben durchgehenden Welle angeordnet und haben demnach auch die gleiche Umlaufsrichtung.

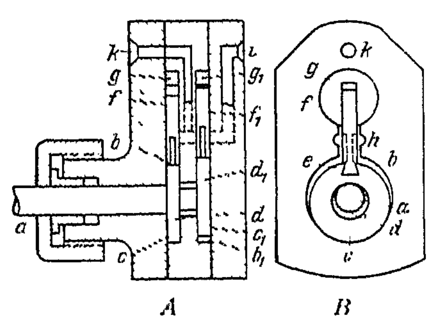


Abb. 9. Drehkolbenpumpe von GEBR. LUDWIG, Grüna.

Abb. 9 zeigt diese Pumpe, u. zw. *A* einen senkrechten Längsschnitt und *B* die Innenansicht. Man sieht in dieser Abbildung die auf der gemeinsamen Welle *a* gelagerten, in den Räumen *b* und *b'* arbeitenden scheibenartigen Druckkolben *c* und *c'*, die von den um 180° gegeneinander versetzten Exzentern *d* und *d'* bewegt werden. *f* und *f'* sind die mit den Kolben fest verbundenen Widerlager, deren freies Ende jeweils in einer drehbar gelagerten Nuß *g* bzw. *g'* geführt ist. Die Widerlager sind durch Schlitze hindurchgeführt, welche die Arbeitsräume *b*, *b'* mit den Lagerstellen für die Scheiben *g*, *g'* verbinden. Die Schlitze sind etwas breiter als die Widerlager, so daß letztere bei dem exzentrischen Umlauf der Drehkolben eine pendelartige Bewegung ausführen. Die Spinnflüssigkeit tritt bei *i* in die Pumpe ein und bei *k* aus ihr heraus.

Einen sehr wichtigen Teil der Spinnmaschine, an dem der eigentliche Spinnprozeß sich abspielt, bilden die Spinndüsen, die in mannigfacher Form und Ausführung angewendet werden. Man kann sie zunächst in zwei Hauptklassen einteilen, in Gruppendüsen (auch Brausedüsen genannt) und Einzeldüsen. Bei den Gruppendüsen enthält jede Düse so viel Öffnungen, wie der Hauptfaden Einzelfäden enthalten soll, und eine einzige Düse liefert also einen vollständigen Hauptfaden. Bei den Einzeldüsen hat jede Düse nur eine Öffnung, liefert also nur einen Einzelfaden, und zum Hauptfaden benötigt man ebensoviel Düsen, wie er Einzelfäden enthalten soll. Die für ein und denselben Hauptfaden bestimmten Einzeldüsen werden bisweilen an einem gemeinsamen Rohr mit seitlichen Ansätzen, einem sog. Spinnkamm (mittels Gummischlauchs), befestigt und bilden so zusammen eine Düsengruppe. Die Einzeldüsen werden meist aus Glas, die Gruppendüsen aus Metall, u. zw. aus Platin, Gold-Platin oder Gold-Palladium, und neuerdings auch aus Glas sowie aus Porzellan angefertigt; versuchsweise wurden sie auch aus Molybdän hergestellt. Nickel und Silber haben sich nicht als brauchbar für diesen Zweck erwiesen. Düsen aus Kupfer werden beim Streckspinnverfahren für Kupferoxydammoniakcelluloselösung mit Erfolg verwendet. Phenolformaldehydkondensationsprodukte hat man ebenfalls als Düsenmaterial verwendet (vgl. *D. R. P.* 361 735 und

betreffend Herstellung solcher Düsen *D. R. P.* 344 327 und 364 543), ebenso solche aus Speckstein (*D. R. P.* 310 743). — Die Gruppendüsen sind entweder einfache durchlöcherte Plättchen, welche in geeigneten Fassungen befestigt werden, oder weit häufiger haben sie, besonders wenn sie aus Metall hergestellt sind, die Form eines zylindrischen, mit flachem Rand versehenen Hütchens, in dessen Boden sich die Spinnöffnungen befinden. Bei der im *D. R. P.* 455 281 von COURTAULDS LTD. beschriebenen Düse besteht die Düsenfläche aus einem durch starken Druck flach gepreßten Drahtgewebe; die die Spinnöffnungen bildenden Maschen werden durch Nachbearbeitung annähernd kreisförmig gestaltet. — Abb. 10 zeigt die Form einer Einzeldüse, Abb. 11 *A* die Vorderansicht, Abb. 11 *B* die Seitenansicht und Abb. 11 *C* den Durchschnitt einer der meist gebräuchlichen Form ähnlichen Gruppendüse, wie sie im *E. P.* 18965 [1912] von CRIGGAL beschrieben ist.

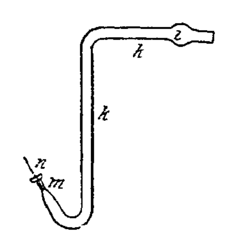


Abb. 10. Einzeldüse aus Glas. *k* Düsenrohr; *i* Verdickung zum Festhalten der Schlauchverbindung; *m* Capillare; *n* austretender Faden.

Der aus der Düse austretende Flüssigkeitsstrahl enthält nur einen Bruchteil an fadenbildender Substanz, so daß der getrocknete Seidenfaden um ein Vielfaches feiner ist als der Flüssigkeitsstrahl, und diese Feinheit wird durch Ausziehen des koagulierenden Fadens noch erheblich vermehrt. Die Weite der Düsenöffnungen, die bei gewöhnlicher Kunstseide etwa 0,05 bis 0,2 *mm* beträgt, ist daher nicht allein für die Fadendicke maßgebend; sie ist vielmehr in erster Linie von dem Grade des Ausziehens (Streckens) des Fadens abhängig. Für die außerordentlich feinen, nach dem Streckspinnverfahren (s. u.) gewonnenen Fäden werden sogar verhältnismäßig weite Düsenöffnungen (0,5 *mm* und darüber) gewählt. Bei der im *D. R. P.* 447 208 von WANDA SCHULZ beschriebenen, für das Streckspinnverfahren bestimmten Düse beträgt die Weite der Austrittsöffnungen sogar 1,5 *mm* und darüber. Die Befestigung der Düsen hängt von ihrer Art und Form ab. Die Einzeldüsen aus Glas können einfach mittels Gummischlauchs an den gläsernen oder metallenen Zuleitungsröhren befestigt werden, oder sie werden am hinteren Ende umgebördelt und in den Ansätzen der Zuführungsröhren, in die man sie einsteckt, durch Gummi abgedichtet. Die Befestigung der meistgebräuchlichen Gruppendüsen, welche die Form kleinerer oder größerer Hütchen haben, wird durch Verschraubungsstücke, die einer Überwurfmutter ähnlich und meist aus Hartgummi hergestellt sind, bewerkstelligt, wie dies z. B. aus Abb. 15 ersichtlich ist.

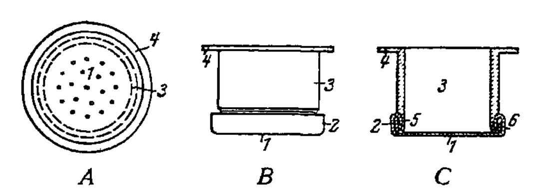


Abb. 11. *1* Düsenboden mit den Spinnöffnungen; *2* umgebogener äußerer Rand des Düsenbodens; *3* Düsenmantel mit oberem Flanschring *4* und unten verjüngtem Rand *5*, dessen Ende *6* von der Umbördelung *2* umfaßt wird.

Die Gruppendüsen aus Metall haben den Vorteil der bequemeren Arbeitsweise, sind leicht zu handhaben, unzerbrechlich und (durch Ausglühen) leicht zu reinigen. Beim Verstopfen einer Öffnung muß man aber zwecks Reinigung der Düse alle Einzelfäden abreißen, d. h. den ganzen Hauptfaden unterbrechen, während bei den Einzeldüsen nur die verstopfte herausgenommen und schnell durch eine andere ersetzt wird, alle anderen Einzelfädchen aber weiterlaufen. Man hat die Düsen vielfach abzuändern versucht oder auch mit mehr oder weniger komplizierten Mechanismen versehen. Das Einfachste hat sich hier aber am besten bewährt.

Besondere Bauarten von Gruppendüsen sind im *A. P.* 858 648 von CH. A. ERNST sowie im *F. P.* 345 343 der SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE LA VISCOSE beschrieben. GIRARD und BUFFARD (*D. P. a. G.* 36650) wollen Einzeldüsen, die aus einem durchlochten, flachen oder gewölbten Plättchen bestehen, dadurch zu einer Gruppendüse vereinigen, daß diese Plättchen in die Öffnungen einer kreisförmigen Platte eingekittet werden. Eine Düse mit verstellbaren Öffnungen beschreibt BERNSTEIN im *D. R. P.* 216 391. Die Düsenöffnungen gehen durch 2 drehbare Platten, durch deren in entgegengesetzter Richtung erfolgende Drehung die Löcher gegeneinander verschoben und die Ausflußöffnungen ent-

sprechend vergrößert oder verkleinert werden. Den gleichen Zweck verfolgen REENTS und EILFELD im *D. R. P.* 221 572, nach welchem die Spinnöffnungen durch mehr oder weniger tiefes Einsenken von Nadelspitzen in sie verkleinert oder vergrößert werden. Alle diese Vorrichtungen sind viel zu kompliziert und empfindlich für einen Großbetrieb. Die SOCIÉTÉ LINKMEYER umgibt nach *D. R. P.* 168 830 jede Einzeldüse mit einem kleinen Behälter, durch welchen das Fallmittel zugeleitet wird, welches durch die die Düse umgebende ringförmige Öffnung im Boden des Behälters austritt und so den aus der Düse selbst austretenden Flüssigkeitsstrahl sofort umhüllt und mitführt. Um auf alle aus den Düsenöffnungen austretenden Flüssigkeitsstrahlen die volle Konzentration des Spinnbades möglichst gleichmäßig zur Wirkung zu bringen, gibt J. G. HARTOGS gemäß *D. R. P.* 403 735 dem Düsenhütchen die Form eines mehr oder weniger spitzen Kegels. Dasselbe Problem sucht die KÖLN-ROTTWEIL A. G. durch verschiedene Düsenformen zu lösen, welche dem Fallbade einen leichteren Zutritt zu dem Innern des Spinnstrahles, also zu den mittleren Fäden des aus der Gruppendüse tretenden Fadenbündels gestatten (vgl. *D. R. P.* 319 443, 319 444 und 321 341).

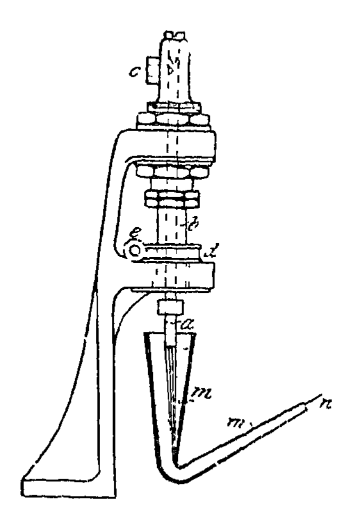


Abb. 12.
Drehdüse nach STREHLENERT.

a Düsenmundstück; *b* Zuführungsrohr für die Spinnlösung; *c* Eintritt der Spinnlösung; *d*, *e* Schneckenradantrieb für die Drehung der Düse; *m* durch das Knierohr strömendes Spinnbad; *n* aus dem Bade austretender Seidenfaden.

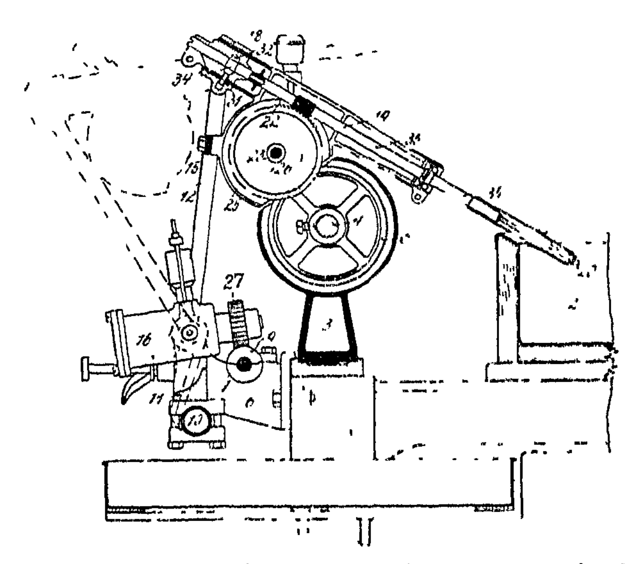


Abb. 13. Spinnvorrichtung nach S. COURTAULDS & CO., LTD.
1 Eisenrahmen; *2* Spinnbad; *3* Träger für Antriebswelle *4* mit Friktionsrad *5*; *6* Träger mit Antriebswelle *7*, welche mittels Schneckenräder *9* und *27* die Spinnpumpe *16* in Bewegung setzt; *10* Zuführungsrohr für die Spinnlösung; *11* Ansatz an Träger *6* mit Lagern zum Tragen des ausschwingbaren Rahmens *12*; *18* Halter für das Ende des Gehäuses mit Lager für ein Ende der Spindel *19*, welche an ihrem Ende die Düse *20* trägt; die Spindel wird mittels Schnecke *26* durch Schneckenrad *22* und Welle *23* in Umdrehung gesetzt, die ihrerseits durch das an *5* sich anlegende Friktionsrad *26* bewegt wird; *25* Gehäuse für den Antrieb; die Spinnlösung gelangt von der Pumpe aus durch Öffnung *31*, Kammer *32* und seitliche Öffnungen *34* in die zur Düse führende Durchbohrung *35* der Spindel.

Bei Glasdüsen stellt man die feinen Spinnöffnungen vielfach durch Einschmelzen eines feinen Metalldrahts her, welcher durch Säure wieder herausgelöst wird. Die Reinigung solcher Capillaren bewirkt M. DENIS nach *D. R. P.* 263 786 mittels eines hindurchschlagenden elektrischen Funkens. Einen mit Druckwasser oder Druckluft arbeitenden Düsenreinigungsapparat beschreibt E. SCHÜLKE im *D. R. P.* 342 536.

An Stelle der mit Löchern versehenen Düse setzt R. MEWES im *D. R. P.* 252 841 mit feinen Rillen versehene Walzen. Die Spinnlösung tritt durch die von zwei jeweils gegenüberliegenden Rillen eines Walzenpaares gebildeten Öffnungen aus bzw. wird durch die sich drehenden Walzen hindurchgezogen, wodurch ein Arbeiten mit sehr geringem Spinndruck und ohne technische Schwierigkeiten eine große Produktionshöhe ermöglicht werden soll. Die Brauchbarkeit des Verfahrens für feine Seidenfäden scheint aber zweifelhaft.

Da die Festigkeit des eben aus der Düse heraustretenden Fadens noch sehr gering und die Gefahr des Zerreißens also sehr groß ist, so suchte man vielfach dem Faden schon beim Spinnen eine Zwirnung zu erteilen, indem man sog. Drehdüsen oder rotierende Düsen benutzte. Die dem Faden erteilte Drehung sollte

einerseits die Festigkeit des zusammengedrehten Fadenbündels erhöhen und andererseits bewirken, daß etwa abgerissene Einzelfädchen nicht im Spinnbade vagieren, sondern durch die Drehbewegung um den Hauptfaden geschlungen und so wieder mitgenommen werden. Natürlich handelte es sich bei dieser Zwirnung meist nur um ein Vorzwirnen, dem später ein nochmaliges Zwirnen folgen mußte.

STREHLENERT hat zuerst derartige Apparate konstruiert (vgl. *D. R. P.* 96208, 101 844 und 102 573 sowie Abb. 12); später versuchten auch andere ihr Glück damit (vgl. z. B. *D. R. P.* 164 321 der SOC. FRANÇAISE DE LA VISCOSE; *D. R. P.* 249 002 von LINKMEYER und *D. R. P.* 236 242 von COURTAULDS LTD. Die im letztgenannten Patent beschriebene Drehdüse ist in Abb. 13 dargestellt. Hier läuft das die Düse tragende Ende der Spindel in einem Kugellager, während das andere Ende von einem axial durchbohrten, feststehenden Stützzapfen getragen wird, dem die Spinnlösung durch radiale Öffnungen zufließt).

Alle diese Apparate haben sich bis jetzt nicht bewährt und keinen Eingang in die Technik gefunden. Ebenso erfolglos waren die Versuche, den gleichen Effekt durch Flüssigkeitswirbel des Fällbades (STREHLENERT, *D. R. P.* 102 573 und 143 763; FRIEDRICH, *D. R. P.* 172 264) oder dadurch zu erreichen, daß man das aus dem Fällbad herausgetretene Fadenbündel quer über eine rotierende Rolle laufen läßt (GRANQUIST, *D. R. P.* 111 242). In ähnlicher Weise sucht CHANDELON im *F. P.* 39409 den schon genannten Nebenzweck der Drehdüsen, etwa gerissene Einzelfädchen durch den Wasserwirbel mitzuziehen, zu erreichen, indem er diese Fädchen in einer vom Bad durchströmten Füllrinne durch die Strömung des Fällbades auf eine in dieses eintauchende Trommel flößen läßt, die sie aufwickelt.

Das einzige bis jetzt brauchbare Verfahren, durch welches der Kunstseidefaden schon gleichzeitig beim Spinnen eine Zwirnung erfährt, ist das weiter unten beschriebene Zentrifugenspinnverfahren (S. 38 ff.).

Man hat auch versucht, die Düsen in einen luftdicht verschlossenen Behälter zu legen, der während des Spinnens mehr oder weniger evakuiert wurde, so daß der austretende Faden sich in einer vom äußeren Luftdruck getragenen, freihängenden Flüssigkeitssäule bewegte (vgl. THIELE, *D. R. P.* 148 889 und 178 942, LINKMEYER, *D. R. P.* 222 131). Das Verfahren ist zu kompliziert und unpraktisch für die Technik.

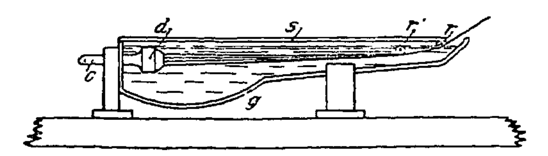


Abb. 14. Spinnvorrichtung nach F. COCHIUS. *g* Spinnbadbehälter; *c* Zuführung der Spinnflüssigkeit; *d* Düse; *r r'* Fadenführung (Rollen); *s* Deckel, welcher bei Verwendung von Äther-Alkohol u. s. w. den größten Teil des Spinnbadbehälters bedeckt.

Die Stellung der Düse und damit die Richtung des austretenden Fadens kann ganz beliebig gewählt werden: senkrecht nach oben oder unten, schräg oder horizontal. Im allgemeinen dürfte den nach oben gerichteten und den horizontal liegenden Düsen der Vorzug zu geben sein, da die Düse dann viel bequemer für den Arbeiter liegt und der Faden in gerader Richtung zur Aufwickelvorrichtung fortgeführt werden kann. Doch auch die senkrecht nach unten gerichteten Düsen, wie sie schon STREHLENERT bei seinen Drehdüsen und Wirbelbädern (s. o.) anwandte, werden mit Erfolg benutzt (vgl. z. B. *D. R. P.* 220 051 der J. P. BEMBERG A. G.) und scheinen für eine bestimmte Art des Streckspinnverfahrens (s. u.) besonders geeignet. COCHIUS gibt im *D. R. P.* 163 293 der horizontalen Richtung den Vorzug, um gleichzeitig die Spinnstrecke, d. h. den Weg, welchen der Faden innerhalb des Fällbades zurücklegt, zu verlängern (was aber durchaus nicht immer nötig oder wünschenswert ist); vgl. Abb. 14.

Eine gewisse Streckung des Fadens findet zwar beim Spinnen immer statt (vgl. S. 27). Einzelne Erfinder haben aber diese Fadenstreckung ganz besonders betont und ihre Apparate für eine besonders starke Streckung des Fadens eingerichtet. Für diese Streckung muß der koagulierte Faden natürlich noch möglichst wenig fixiert sein. Verfahren, welche umgekehrt den Faden im frisch gefällten Zustande wenig und erst nach weitgehender Fixierung stark strecken, wie dies im *A. P.* 808 148 und 808 149 sowie im *D. R. P.* 186 277 beschrieben ist, sind widersinnig. LEHNER hat für CHARDONNET-Seide im *D. R. P.* 58508 und THIELE für PAULY-Seide im *D. R. P.* 154 507 nebst Zusatzpatenten Verfahren mit starkem Strecken des Fadens angegeben. Man spricht daher direkt vom LEHNERschen bzw. THIELEschen Streckspinnverfahren.

Einen für das THIELEsche Streckspinnverfahren geeigneten Apparat beschreibt DREAPER im *E. P.* 13868. Das THIELEsche Verfahren und die zugehörige Apparatur wurden von der Firma J. P. BEMBERG A. G. weiter ausgebildet und zu hoher Vollkommenheit gebracht. Auch Cellulosenitrat- und Acetylcelluloselösungen sind für das Streckspinnverfahren sehr geeignet, und nach langen vergeblichen Versuchen hat man schließlich auch geeignete Bedingungen gefunden, aus Viscose nach dem Streckspinnverfahren außerordentlich feine Fäden zu gewinnen. Näheres hierüber ist bei den einzelnen Verfahren nachzusehen.

Betreffs der besonderen für das Streckspinnverfahren zu verwendenden Düsen ist oben (s. S. 33) schon Näheres mitgeteilt worden.

Es ist ohne weiteres klar, daß man je nach Größe und Form, welche man den Düsenöffnungen gibt, außer Kunstseide auch anders geformte Gebilde herstellen kann, unter denen besonders dickere Einzelfäden als sog. künstliches Roßhaar ausgedehnte Verwendung finden, z. B. für Damenhutlitzen u. dgl. Zu ähnlichen Zwecken werden flache bandförmige Gebilde, Kunststroh, künstliches Bastband u. a., verwendet, die man erhält, wenn man der Düsenöffnung die Form eines breiten Schlitzes gibt Ähnliche bandförmige Gebilde werden zum Teil auch durch Zusammenkleben von Kunstseidefäden hergestellt. HÖMBERG verwendet nach *Belg. P.* 168 556 nicht nur runde bzw. glatte, sondern auch kantige Düsenlöcher, um durch die hierdurch an dem Faden entstehenden Flächen ein besonderes Glitzern der Seide zu erzielen.

Die eigentliche Fadenerzeugung, das Spinnen der Kunstseide, besteht im Koagulieren und Fixieren des aus der Düse austretenden Flüssigkeitsstrahles. Man unterscheidet zwischen Trockenspinnen und Naßspinnen. Beim Trockenspinnen tritt der Flüssigkeitsstrahl einfach in die (ev. erwärmte) Luft aus und erstarrt infolge Verdunstens eines Teiles des Lösungsmittels. Dieses Verfahren kommt daher vor allem für Spinnlösungen in Betracht, welche mit Hilfe niedrig siedender und daher schnell verdunstender Lösungsmittel hergestellt sind, wie dies beim Cellulosenitrat und Celluloseacetat der Fall ist (s. d.). Beim Naßspinnverfahren tritt der Flüssigkeitsstrahl in ein die Koagulation bewirkendes Fäll- oder Spinnbad.

Als Spinnbad werden je nach Art des Verfahrens verschiedene Fällflüssigkeiten benutzt, z. B. für Kollodiumseide Wasser, für Viscose wässerige Lösungen von Säuren oder sauren Salzen, für Kupferseide sowohl Säuren als auch Alkalien (s. u.). Die Spinnstrecke, welche der Faden innerhalb des Bades zurücklegt, wird ebenfalls je nach dem Verfahren, der Art des Bades und den übrigen Bedingungen der Fällung kürzer oder länger gewählt und kann eine Länge von etwa 10 *cm* bis 1 *m* und darüber haben. Ebenso variiert die jeweils anzuwendende Temperatur des Bades innerhalb weiter Grenzen. Durchaus verkehrt ist es, in ein „stehendes" Bad (ohne ständigen Zu- und Abfluß) zu spinnen, bis dessen Koagulationskraft erschöpft ist, wie dies früher in manchen Betrieben üblich war. Das Bad muß durch ständigen Zufluß frischer Fällflüssigkeit und entsprechenden Abfluß eine stets gleichbleibende Zusammensetzung erhalten.

Aus dem Spinnbade läuft der Seidenfaden gewöhnlich über einen oder mehrere Fadenführer zur Aufwickelvorrichtung. Auch diese Strecke zwischen Düse bzw. Spinnbad und Aufwickelvorrichtung kann eine sehr verschiedene Länge haben, von etwa 40 *cm* bis zu 1 *m*, und z. B. bei Zentrifugenspinnmaschinen, wo der aufwärts laufende Faden über eine Leitrolle (Galette) wieder abwärts zur Zentrifuge hingeführt wird, bis zu 2 *m* und darüber. Von den Fadenführern, meist aus Glas oder emailliertem Metalldraht hergestellten Haken, Ösen oder Spiralringen, erhält der letzte vor der Aufwickelvorrichtung in der Regel eine hin und her gehende oder (bei Zentrifugen) auf- und abwärts gehende Bewegung, um ein gleichmäßiges Belegen der Aufwickelvorrichtungen zu bewirken.

Je nach der Art, wie der gesponnene Faden aufgewickelt wird, unterscheidet man Haspel-, Spulen- und Zentrifugenspinnmaschinen. Bei der ersten Art kommen als Aufwickelvorrichtung entweder Langhaspel oder Einzelhaspel zur Anwendung. Bei den Langhaspeln (wie sie ähnlich auch beim Haspeln der fertigen Seidenstränge verwendet werden) läuft eine größere Anzahl von Hauptfäden in bestimmter Entfernung voneinander auf einen Haspel auf, während ein Einzelhaspel (auch Haspelkrone genannt) nur das von einer Düse kommende Fadenbündel aufnimmt. Haspelspinnmaschinen finden bei der normalen Kunstseide kaum noch Verwendung, wohl

aber in zunehmendem Maße bei der Hertellung der sog. Stapelfaser (s. d.). Eine solche Spinnhaspelmaschine beschreibt z. B. das der SOCIÉTÉ DE LA VISCOSE gehörende *D. R. P.* 168 171. Bei dieser Maschine sind die Haspel paarweise angeordnet. Zu gleicher Zeit wird von jedem Haspelpaar nur ein Haspel besponnen. Ist auf ihn eine bestimmte Fadenlänge aufgelaufen, so wird durch einen Mechanismus mit automatischem Zählwerk der Faden auf den andern Haspel übergeführt, worauf man den ersten gegen einen leeren Haspel auswechselt.

Die normale Kunstseide wird entweder auf Spulen- oder Zentrifugenspinnmaschinen hergestellt. Erstere werden besonders zum Spinnen sehr feinfädiger Ware benutzt; auch ist das Spulenverfahren einfacher und leichter durchzuführen und benötigt eine viel weniger komplizierte Apparatur als das Zentrifugenverfahren. Letzteres hingegen hat folgende Vorteile: weniger Stillstand zum Auswechseln der Spinntöpfe gegenüber dem der Spulen, größere Produktion pro Zeiteinheit (gleichen Titer vorausgesetzt), weniger Arbeitskräfte an den Spinnmaschinen, meist auch noch Fortfall des späteren Zwirnens. Allerdings sind die Anlagekosten bei den Zentrifugenmaschinen größer, und sie benötigen pro Spinnstelle merklich mehr Platz. Dem steht wiederum beim Spulenverfahren der außerordentlich große Spulenverbrauch gegenüber.

Es kommen beim Spulenverfahren als Aufwickelvorrichtungen Spulen verschiedenster Form zur Anwendung. Die gewöhnlichsten sind die einfachen zylinderförmigen Spulen aus Metall (besonders Aluminium), Glas, Celluloid, Hartgummi oder lackierter Pappe. Auch die Metallspulen werden meist mit schützendem Lackanstrich überzogen. Die Spulen werden in verschiedenen Größen angewendet: Die kleinsten haben bei etwa 8 *cm* Durchmesser eine Länge von 12—15 *cm*; Spulen mittlerer Größe haben eine Länge von etwa 18—20 *cm* bei 10—12 *cm* Durchmesser. Endlich sind auch noch größere Spulen von 25 *cm* Länge und darüber in Gebrauch; sie haben, besonders wenn sie aus Glas gefertigt sind, einen Durchmesser von 15—20 *cm*. Lange Metallspulen (mit etwa 25 *cm* Länge) stellt man auch mit kleinerem Durchmesser von etwa 8 *cm* her. Die Spulen werden häufig perforiert oder mit Riefen versehen, damit beim Auswaschen das Waschwasser von allen Seiten die Seide durchdringen kann. Längsgewellte Zylinderspulen, wie das *D. R. P.* 188 910 der GOCHER OELMÜHLE sie schützt, haben sich nicht bewährt, da stärkeres Pressen und ungleichmäßiges Auswaschen an den Anlagestellen des Fadens stattfindet, die sich außerdem leicht im Faden markieren. Aus demselben Grunde ist auch eine parallele oder fast parallele Aufwickelung des Fadens der sog. Kreuzwickelung vorzuziehen, welche bei bestimmtem Verhältnis der Fadenführerbewegung zur Umdrehungszahl der Spule entsteht und früher bevorzugt wurde, weil die für diese Wickelungsart charakteristischen viereckigen Zwischenräume in den Fadenlagen ein leichtes Eindringen der Waschflüssigkeit auch in die unteren Fadenlagen und damit besseres Auswaschen gewährleisten. Metall- und Glasspulen versieht man bisweilen auch beiderseits mit einem erhabenen, nach der Mitte hin abgeschrägten Rande oder Wulst. Wie meistens in der Technik, so ist auch bei den Spinnspulen die einfachste Form das Beste und Zweckmäßigste. Alle die vielen mehr oder weniger komplizierten Vorrichtungen an den Spinnspulen (vgl. z. B. *D. R. P.* 235 325, 246 481, 369 245, 436 081, 461 455 u. a.), die verschiedenen Zwecken dienen sollten, haben keinen Eingang in die Technik gefunden.

Der Antrieb der Spulen erfolgt von gemeinsamer Welle aus. Sie werden über Aufsteckvorrichtungen mit zentralen Wellen geschoben, welch letztere mittels Kegelradgetriebe von der gemeinsamen Welle in Umdrehung versetzt werden. Antrieb durch Friktionsrollen (vgl. z. B. *D. R. P.* 204 215 und 173 012) ist zu unsicher und wird höchstens noch bei größeren und schwereren Spulen (Glaswalzen) verwendet. Ein solcher sollte besonders ein bequemeres Auswechseln der Spule gestatten, ohne das Spinnen zu unterbrechen. Ein geschickter Spinner wechselt aber auch die

obengenannten, auf zentraler Achse laufenden Zylinderspulen ohne Unterbrechung der Fadenbildung aus. Zu beachten ist die allmähliche Zunahme des Durchmessers beim Bewickeln der Spulen, wodurch die Abzugsgeschwindigkeit vergrößert und ein dünnerer Faden erzeugt wird, falls man nicht die Umdrehungsgeschwindigkeit der Spulen entsprechend ihrer zunehmenden Bewickelung verlangsamt, was durch sog. Konoid-Antriebe geschieht, bei welchen der Antreibriemen über zwei gegenüberstehende konische Walzen läuft und gleichzeitig langsam in der Längsrichtung der Walzen fortgleitet.

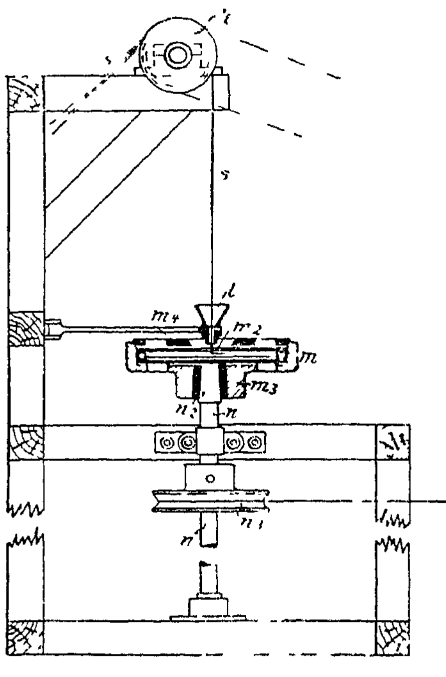


Abb. 15*a*.

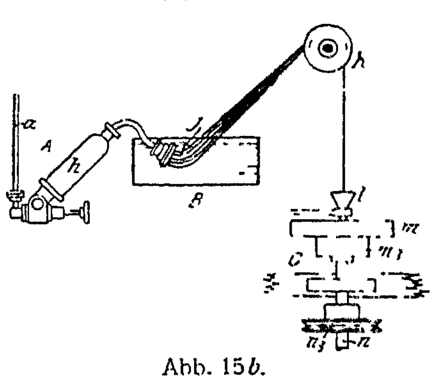


Abb. 15*b*.

Abb. 15*a* und *b*. Spinnzentrifuge nach CH. F. TOPHAM.

n Welle mit Antriebsrad n_3 und Kegel n_2, auf welchem Trommel *m* mittels Nabe m_3 aufsitzt; der Seidenfaden *s* wird über Leitrolle *k* durch Trichter *l* und die im Deckel m_4 befindliche zentrale Öffnung m_2 in die Trommel eingeführt. In Abb. 15*b* außerdem noch: *A* Spinnapparat; *B* Fällbad; *C* Zentrifuge; *a* Zuführungsrohr der Spinnlösung; *h* Filterkerze; *j* Düse.

Statt den Faden beim Spinnen durch die rotierenden Spulen, Walzen oder Haspel abziehen und aufwickeln zu lassen, hat man auch versucht, ihn einfach in zylindrischen Gefäßen, sog. Spinntöpfen, aufzufangen, die entweder stillstehend oder, um den Faden in bestimmten Lagen anzuordnen, in drehender, mitunter auch zugleich auf und ab gehender Bewegung angewendet wurden. Derartige Spinntöpfe sind z. B. von THIELE im *D. R. P.* 133 427, von LINKMEYER im *D. R. P.* 169 906, von der SOCIÉTÉ ANONYME DES CELLULOSES PLANCHON im *D. R. P.* 219 128 beschrieben. Trotz mancher Vorteile erhält man bei diesem Verfahren keine brauchbaren Fäden, vor allem wohl, wie wir heute wissen, weil hier keinerlei Strecken (Ausziehen) des Fadens beim Spinnen stattfindet.

Dagegen hat eine ähnliche Art der Fadenaufwicklung, nämlich das Einspinnen in schnellrotierende Spinntöpfe, sog. Spinnzentrifugen, sich nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten durchaus bewährt und wird vielfach, besonders in Amerika, in Großbetrieben angewendet. Vorteile und Nachteile des Verfahrens, besonders gegenüber den Spulenspinnmaschinen, sind oben (s. S. 37) schon erörtert worden. Bei diesem Verfahren wird, im Gegensatz zu den erwähnten Spinntöpfen, ein kräftiger Zug auf den Faden ausgeübt, der durch die Zentrifugalkraft fest an die Innenwand des Spinntopfes gepreßt wird. Die Abzugsgeschwindigkeit wird durch den Umlauf der Glasrollen (Galetten) bestimmt, über welche der von der Düse aus nach oben geführte Faden umgeleitet und senkrecht nach unten zur Zentrifuge geführt wird. Zur Einführung des Fadens sowie gleichzeitig als Fadenführer dient ein mitten über dem Spinntopf hängendes Trichterrohr (s. Abb. 15). Man erteilt diesem eine auf- und abwärts gehende Bewegung, um die Innenwand des Spinntopfs gleichmäßig mit dem Faden zu belegen. Auf diese Weise erhält man eine dichte und ziemlich feste Fadenmasse („Kuchen") von beliebiger Dicke, von welcher der Faden leicht und glatt abgezogen werden kann. CH. FR. TOPHAM war der erste, der dieses Verfahren benutzte, allerdings noch mit ganz flachem Spinntopf (vgl. Abb. 15 gemäß *D. R. P.* 125 947).

Abb. 16 zeigt den Querschnitt einer Zentrifugenspinnmaschine, wie sie die RATINGER MASCHINEN- UND APPARATEBAU A. G. und E. WURTZ gemäß *D. R. P.* 453 090 konstruiert haben.

Die aus den links und rechts unten in den Fällbadbehältern sichtbaren Düsen austretenden Fäden werden über die gläsernen Führungsrollen (Galetten) *7* und *8* durch die trichterförmigen Fadenführer in die Spinntöpfe *1* bzw. *2* geleitet. Letztere befinden sich in den durch Deckel *5* verschlossenen Kammern *3* bzw. *4*, aus welchen die mit den sauren Dämpfen beladene Luft durch den mittleren Kanal *6*, Hosenrohr *12* und Säureabzugsrohre *b* zu dem bei *a* offenen oberen Längsschacht und aus diesem durch die Hauben *9* und das Hauptableitungsrohr *10* fortgeführt wird. Die über den oberen Teil der Maschine greifenden Hauben sorgen gleichzeitig für die Erneuerung der Luft im Bereiche der Maschine.

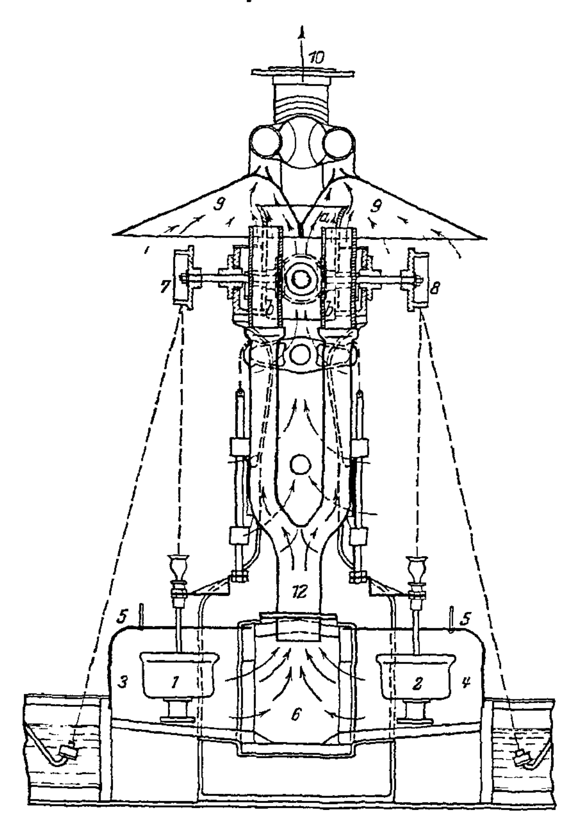


Abb. 16. Querschnitt durch Zentrifugenspinnmaschine der Ratinger Maschinen- und Apparatebau A.G.

In Abb. 17 sehen wir die Gesamtansicht einer solchen Maschine derselben Firma.

Bei dieser Art des Spinnens erhält der Faden naturgemäß eine der Umdrehungszahl des Spinntopfes entsprechende Zwirnung. Da der Umdrehungsgeschwindigkeit der Spinntöpfe praktische Grenzen gesetzt sind (bei etwa 5000—6000 Umdrehungen pro 1′), so ist zur Erzielung stark gezwirnter Seide (über 150 Drehungen pro 1 *m*) auch hier immer noch eine spätere Nachzwirnung auf besonderen Maschinen erforderlich. Die in den vollgesponnenen Spinntöpfen befindlichen Fadenmassen bilden kranzförmige S p i n n k u c h e n, welche durch Umstürzen auf kleine Holzbrettchen übergeführt und von diesen direkt abgehaspelt werden. Der A n t r i e b der Spinntöpfe bereitete anfänglich nicht geringe Schwierigkeiten. Denn zur Erzielung eines einwandfreien Fadens war absolut gleichmäßige Tourenzahl und Vermeidung *jeglichen Vibrierens unerläßlich. Alle möglichen Antriebe wurden versucht:* Riemen, Schnecken- oder Kammradgetriebe, Druckwasserturbinen, Friktionsscheiben und *elektrische Antriebe. Riemenantrieb* hat sich trotz mancher Nachteile verhältnismäßig gut bewährt; ebenso der Turbinenantrieb mit Druckwasser. Der geeignetste von allen scheint nach bisherigen Erfahrungen aber der Einzelantrieb

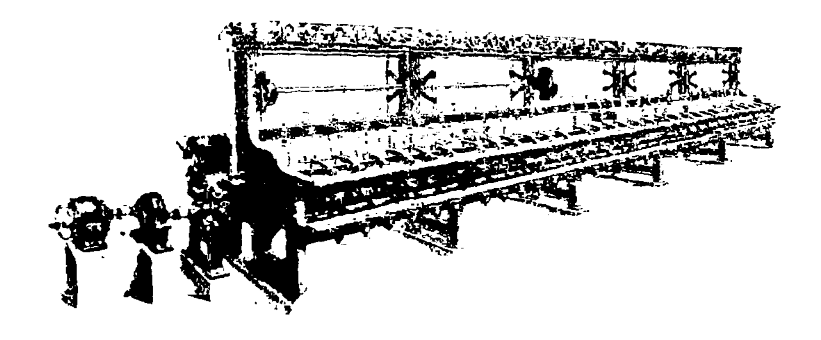


Abb. 17. Gesamtansicht der Zentrifugenspinnmaschine der Ratinger Maschinen- und Apparatebau A. G.

jeder Zentrifuge durch einen auf der Zentrifugenwelle sitzenden Elektromotor (vgl. z. B. *D. R. P.* 370398, 384513), obwohl die Anlagekosten hierfür sehr hoch sind.

Überall, wo Lösungen von Salzen oder anderen festen Körpern als Spinnbad benutzt werden, ist natürlich darauf zu achten, daß der Faden nicht trocknet, solange er nicht ausgewaschen ist, weil sonst die beim Eintrocknen anschießenden Krystalle die Seidenfädchen zerreißen würden. Die Seide ist daher auch während des Spinnens auf den Spulen bzw. in den Spinntöpfen u. s. w. stets feucht zu halten. Man läßt sie zu diesem Zweck entweder in einer geeigneten Flüssigkeit (z. B. Wasser oder, wenn erforderlich, in einem zur Fixierung des Fadens geeigneten Bade) rotieren oder berieselt sie damit, oder, was meistens geschieht, man vereinigt beides miteinander. Bei den Spinnzentrifugen kann man die betreffende Flüssigkeit in das den Faden einführende Trichterrohr einströmen lassen; doch ist dies meist nicht erforderlich, da der Faden genug Fällbad mitbringt, um den Kuchen im Spinntopf auch nach Abschleudern der Hauptmenge des Fällbades noch feucht zu erhalten. Die aus den Töpfen herausgenommenen Kuchen müssen aber sofort weiterverarbeitet und hierbei nötigenfalls gefeuchtet werden, damit kein Eintrocknen der Fällbadflüssigkeit in der Fadenmasse erfolgt. FRIEDRICH schlägt im *D. R. P.* 172205 vor, den Faden schon vor dem Aufspulen von der anhaftenden Flüssigkeit zu befreien, indem man ihn den Weg zur Spule auf einem porösen endlosen Tuch laufen läßt, welches die Flüssigkeit aufsaugt. Das Verfahren hat sich in der Praxis offenbar nicht bewährt. Einen ähnlichen Zweck verfolgte JANNIN im *D. R. P.* 183001 speziell für dickere Fäden (Roßhaar) aus Gelatine, indem er diese vor dem Aufspulen einen sehr langen Weg unter Spannung (auf Leistentrommeln) zurücklegen ließ.

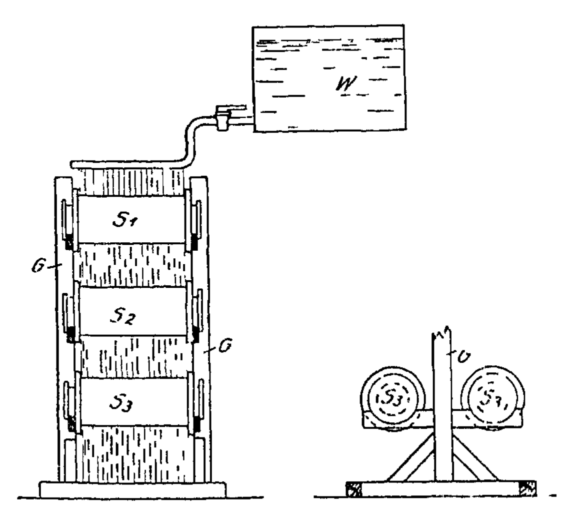


Abb. 18. Waschvorrichtung nach FREMERY und URBAN (Vorder- und Seitenansicht).
G Spulengestelle; *W* Waschflüssigkeit, welche der Reihe nach die Spulen S_1, S_2 und S_3 berieselt.

Das Waschen der auf Spulenmaschinen hergestellten Seide geschieht immer auf den Spulen, entweder in großen Behältern, in denen die Spulen längere Zeit ruhig in fließendem Wasser stehen, oder auf Gestellen, auf welchen sie mit Wasser berieselt werden. So schützt das *D. R. P.* 187090 der FÜRST GUIDO DONNERSMARCKSCHEN KUNSTSEIDEN- UND ACETATWERKE ein Verfahren, nach welchem die Spulen, in einzelnen Kästen zu Batterien zusammengestellt, systematisch nach dem Gegenstromprinzip ausgelaugt werden. Der Wasserdurchfluß muß hierbei sehr vorsichtig und langsam geschehen, damit die Fadenwickelungen ungestört bleiben. Etwas umständlicher verfährt FRIEDRICH, der nach *D. R. P.* 178410 die Spulen einzeln in dem Wasser, in das sie etwa zur Hälfte eintauchen, sich langsam drehen läßt. Das Trocknen soll dann in gleicher Weise unter langsamem Rotieren der Spulen stattfinden. Eine sehr einfache und zweckmäßige Anwendung des Gegenstromprinzips bildet das Verfahren von FREMERY und URBAN (*D. R. P.* 111409). Hiernach wird

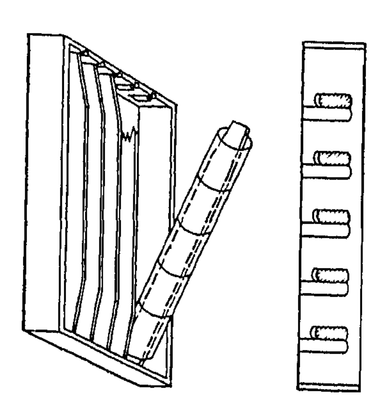


Abb. 19. Spulenrahmen von FR. KÜTTNER.

die auf große Glasspulen gewickelte Seide auf Gestellen derart mit Wasser berieselt, daß das Wasser stets auf die oberste Spule und erst von dieser auf die zweite, dann auf die dritte u. s. w. läuft (vgl. Abb. 18). Ist die oberste Spule vollkommen ausgewaschen, so wird die zweite an ihre Stelle gesetzt, die dritte an Stelle der zweiten u. s. w., und an Stelle der untersten Spule kommt eine frische, noch völlig unausgewaschene. Jede Spule wird auf diese Weise je nach der Stärke des Fadens und der Dicke der auf die Spule gesponnenen Schicht 4—6^h behandelt.

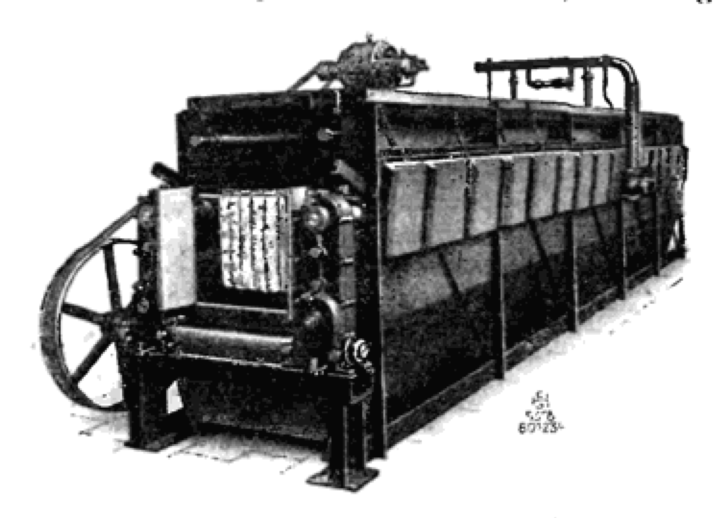


Abb. 20. Waschmaschine von C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz.

J. FOLTZER beschreibt im *D. R. P.* 165 577 eine Waschmaschine, auf welcher die Spulen unter ständiger Fortbewegung und gleichzeitiger Drehung berieselt werden. Eine ähnliche Waschvorrichtung ist von E. MERTZ im *F. P.* 364 913 beschrieben. Eine wesentliche Abkürzung der Waschdauer und gleichmäßigeres Auswaschen wird erzielt, wenn man die Waschflüssigkeit durch die auf den Spulen befindliche Fadenschicht hindurchpreßt oder besser noch hindurchsaugt, wie das z. B. von PINEL im *F. P.* 547 834 und von BORZYKOWSKI im *Schw. P.* 115 282 angegeben ist. Hierzu sind natürlich nur perforierte Spulen zu verwenden. Zum Transportieren der Spulen wie auch zum Einsetzen in die Waschkästen hat sich der von FR. KUTTNER im *D. R. P* 271 656 beschriebene Spulenrahmen sehr gut bewährt (vgl. Abb. 19). Die Zentrifugenseide, die nach dem Spinnen direkt gehaspelt wird, und natürlich ebenso auch die auf Haspelspinnmaschinen gesponnene Seide wird in Strangform gewaschen, am besten unter mechanischem Umziehen mit der in der Textilindustrie für die Behandlung von Garnsträhnen u. s. w. üblichen Apparatur. Die Seide wird hierbei wesentlich mehr geschont als bei dem früher allgemein üblichen Behandeln der auf Holz- oder Glasstäben hängenden Strange von Hand.

In Abb. 20 und Abb. 21 sind zwei solcher mechanischen Waschmaschinen moderner Bauart dargestellt, die erste von der Firma C. G. HAUBOLD A. G., die zweite von OSKAR KOHORN & CO., beide in Chemnitz. Ein besonderes Verfahren zum Waschen von Stapelfasersträngen beschreibt LINNEMANN im *D. R. P.* 377 346.

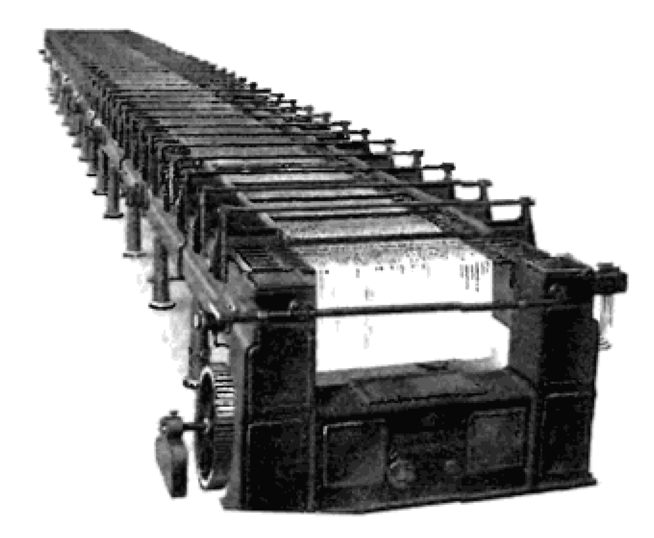


Abb. 21. Waschmaschine von OSKAR KOHORN & CO., *Chemnitz.*

Die gewaschene Seide wird vor der Weiterverarbeitung (Umspulen, Zwirnen, Haspeln, Nachbehandeln) zunächst getrocknet, was entweder auf den Spulen oder, falls schon gehaspelte Seide vorliegt, in Strangform geschieht. (Nur bei der Zentrifugenseide, welche nicht gezwirnt werden muß, kann an das Auswaschen direkt, ohne Zwischentrocknung, die Nachbehandlung angeschlossen werden.) Spulen werden zum Trocknen auf Stäbe geschoben, die in fahrbare Gestelle eingelegt und mit diesen in den Trockenraum gebracht werden. Stränge werden, nachdem sie durch Ausschleudern in der Zentrifuge von der Hauptmenge der Flüssigkeit befreit sind, in schwach oder mäßig stark

gespanntem Zustande (über je 2 gegenüberstehenden glatten Stangen) getrocknet. Als Trockenraum dienen entweder einfache, direkt durch Dampfheizkörper bzw. warme Luft geheizte Trockenkammern oder besser und zweckmäßiger die modernen Kanaltrockner, wie sie z. B. von F. HAAS, Lennep (Rheinland), hergestellt werden (vgl. Abb. 22). Das sind große Kammern, in welche das feuchte Material in der eben beschriebenen Weise auf der einen Seite feucht eingebracht, auf der anderen Seite wieder trocken herausgefahren wird, nachdem es während des Aufenthaltes im Trockenraum von genau temperierter warmer Luft durchströmt wurde. Indessen muß der Kunstseidefaden, ebenso wie jede andere Textilfaser, einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt haben, um weich, geschmeidig und elastisch zu sein. Daher darf das Trocknen nicht zu weit getrieben werden, bzw. die Seide muß nach dem Trocknen wieder auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt gebracht werden. Vor dem nun folgenden Zwirnen wird die Seide, sofern sie nicht direkt auf kleine Spulen gesponnen wurde, erst noch auf besonderen Spulmaschinen umgespult auf kleine Zwirnspulen. Abb. 23 zeigt im Schema dieses Abspulen von großen Glasspulen nach J. FOLTZER.

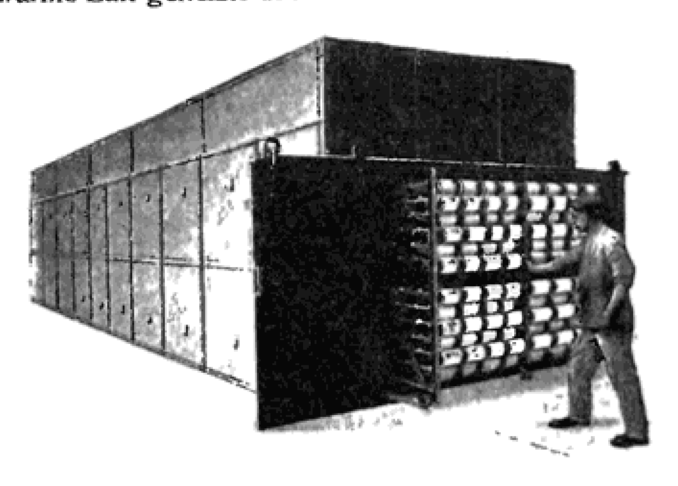


Abb. 22. Spulentrockner von F. HAAS, Lennep.

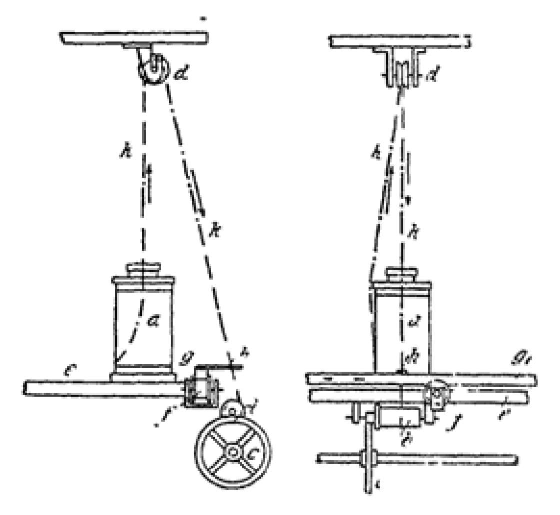


Abb. 23. Abspulvorrichtung nach J. FOLTZER „La soie artificielle" (Seiten- und Vorderansicht). *a* Spinnspule, von welcher der Seidenfaden *k* abgezogen und über die Rolle *d* durch den Fadenführer *h* hindurch auf die durch Antrieb *c* in Umdrehung versetzte Zwirnspule *b* aufgewickelt wird; Fadenführer *h* ist auf der hin und her gehenden, auf Rollen *f* ruhenden Stange *g* befestigt.

Das Zwirnen erfolgt meist auf Etagenzwirnmaschinen, bei welchen die mit der ungezwirnten Seide bewickelten Spulen auf die schnell rotierenden Spindeln aufgesteckt werden, während die horizontal liegenden Aufwickelspulen für die gezwirnte Seide nur langsam rotieren. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Spulen zueinander ergibt sich naturgemäß die Anzahl der Drehungen, welche der Faden pro laufenden Meter erhält, und die je nach dem Verwendungszweck der Kunstseide sehr schwanken kann, gewöhnlich aber etwa 120—150 beträgt. Abb. 24 zeigt die Gesamtansicht einer solchen von CARL HAMEL, Schönau bei Chemnitz, gebauten Etagenzwirnmaschine. Seit etwa 1911 hat man in der Kunstseidenfabrikation verschiedentlich auch Ringzwirnmaschinen (Flügelzwirnmaschinen) zur Anwendung gebracht, bei welchen, umgekehrt wie bei den obengenannten, die Aufwickelspule auf der

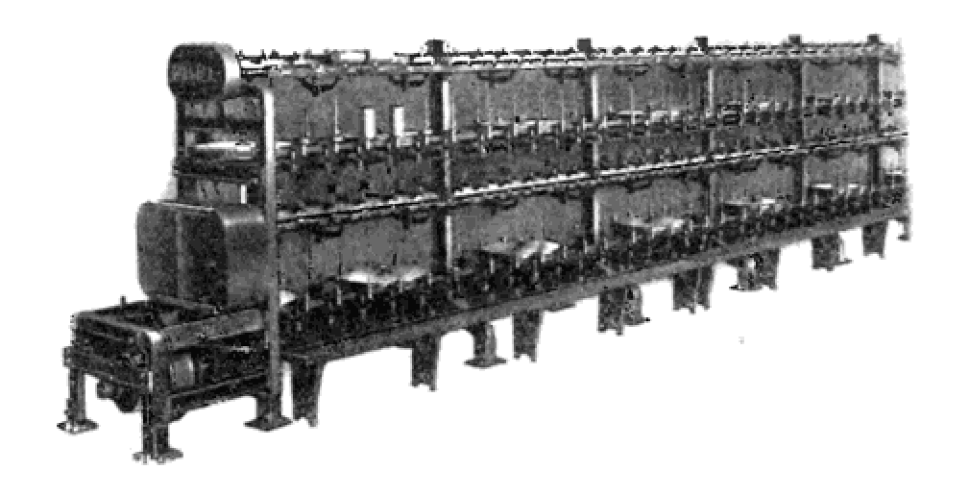


Abb. 24. Ansicht einer Etagenzwirnmaschine von C. HAMEL, Schönau.

schnell rotierenden Spindel steckt (vgl. die in Abb. 25 dargestellte Flügelzwirnmaschine der Firma C. HAMEL, Schönau bei Chemnitz).

Die gezwirnte Seide wird sodann auf der Haspelmaschine in Strangform gebracht. Man bedient sich hierfür der auch sonst in der Textilindustrie gebräuchlichen längeren Haspel, mit welchen mindestens 10 Spulen gleichzeitig abgehaspelt werden. Um genau bestimmte Fadenlängen aufwickeln zu können, ist die Haspel mit Zählwerk und selbsttätiger, bei Fadenbruch wirkender Sperrvorrichtung versehen.

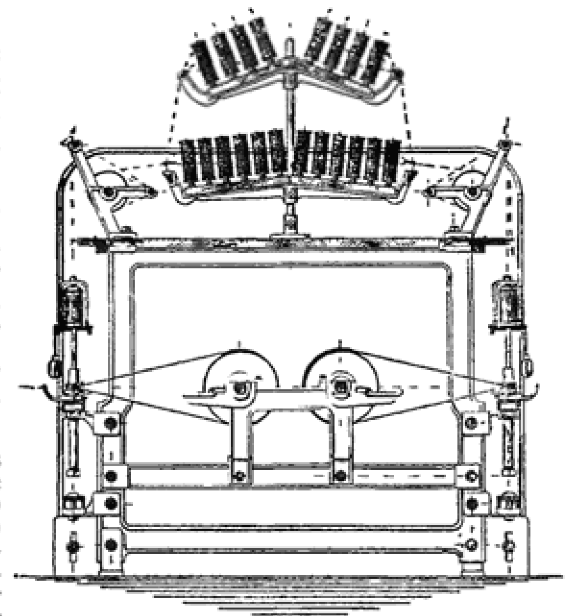


Abb. 25. Flügelzwirnmaschine von C. HAMEL, Schönau.

Abb. 26 zeigt eine Einzelhaspelmaschine, wie sie speziell zum Haspeln von Zentrifugenseide von der Firma OSKAR KOHORN & Co., Chemnitz, geliefert werden. In Abb. 27 sehen wir ein Teilstück einer Einzelhaspelmaschine der Firma C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz.

Der Versuch, die beiden Operationen des Zwirnens und Haspelns in einem Arbeitsgange zu vereinigen, ist von den FÜRST GUIDO DONNERSMARCKSCHEN KUNSTSEIDEN- UND ACETATWERKEN nach *D. R. P.* 212954 gemacht worden. Der von einer kleinen Spinnspule abschwingende Faden wird bei dieser Zwirnhaspelmaschine durch einen oder mehrere Fadenführer hindurch direkt auf einen Haspel übergeführt. Der Patentbeschreibung nach soll das Verfahren für die ungewaschene Seide, die also noch alle vom Spinnen herrührenden Verunreinigungen enthält, verwendet werden, was praktisch unausführbar sein dürfte. Dagegen kann durch das Verfahren vielleicht bei ausgewaschener Seide ein Arbeitsgang erspart werden, obwohl nicht außer acht zu lassen ist, daß in der geringen Festigkeit des nassen Seidenfadens eine nicht geringe Schwierigkeit für das Verfahren liegt, dem außerdem noch die Mängel einer umständlichen Weiterbehandlung der Seide auf den Haspeln und einer recht kostspieligen Apparatur anhaften.

Die weiteren Operationen des Denitrierens, Entkupferns, Entschwefelns u. s. w., die in der Regel erst mit der in Strangform gebrachten Seide ausgeführt werden,

sind im speziellen Teil bei den Verfahren, für welche sie jeweils in Betracht kommen, beschrieben. Nur die Acetatseide bedarf einer solchen Nachbehandlung nicht.

Zu erwähnen ist noch das Bleichen und das Seifen der Seide Ersteres geschieht meist mittels Natriumhypochlorits, am zweckmäßigsten mit elektrolytisch hergestellter Lösung, welche 0,1—0,3% aktives Chlor enthält und ev. unter Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure verwendet wird. Nach dem Bleichen wird wie gewöhnlich sorgfältig ausgewaschen und meist noch mit einem ganz verdünnten Essigsäurebade abgesäuert, wodurch der knirschende Griff erhöht wird. Geseift wird die Spulenseide bisweilen schon auf den Spinnspulen, meist jedoch in Strangform, indem man sie etwa $^1/_4$^{h} durch ein etwa 50° warmes Seifenbad (Marseiller Seife oder auch Monopolseife) durchnimmt, wodurch das Ankleben vermieden und der Faden geschmeidiger wird, sich gegebenenfalls leichter abspulen läßt und bei der Weiterverarbeitung weniger durch mechanische Beschädigungen zu leiden hat. Sofern ein Seifen auf Spulen nicht in Betracht kommt, wird die Seide in Strangform, auf Stäben hängend, von Hand oder auf der Continuemaschine durch das Seifenbad genommen.

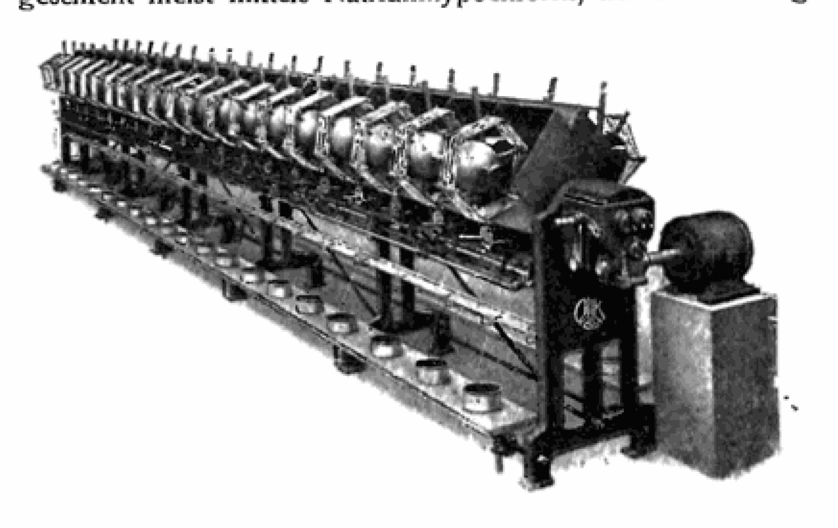


Abb 26. Einzelhaspelmaschine von O Kohorn, Chemnitz.

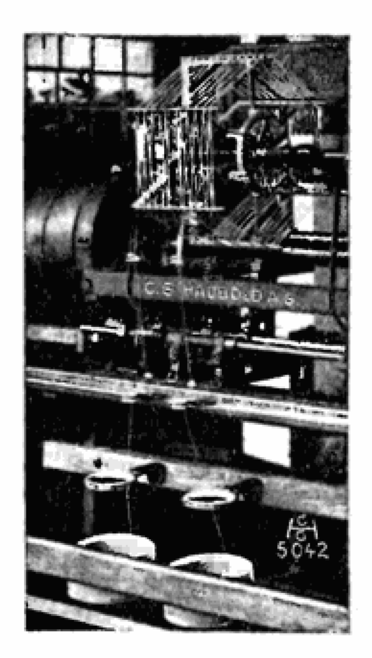


Abb. 27. Teil einer Einzelhaspelmaschine von C. G. Haubold A. G., Chemnitz.

Auch bei diesen verschiedenen Nachbehandlungsoperationen ist, wie schon mehrfach erwähnt, an Stelle des früher durchwegs gebräuchlichen Behandelns der auf Stäben hängenden Stränge von Hand vielfach die mechanische Bewegung mittels Vorrichtungen getreten, welche ganz den in Färbereien, Bleichereien u. s. w. angewendeten Strangfärbe- und **Strangwaschmaschinen** nachgebildet sind, wie sie z. B. von der Maschinenfabrik Gerber in Crefeld, C. G. Haubold A. G., Chemnitz (Abb. 20), Oskar Kohorn & Co., Chemnitz (s. Abb. 21), und anderen hergestellt werden. Ja man nimmt heute in großen modernen Betrieben auch das Überführen von einer Kufe zur andern in das nächste Behandlungsbad nicht mehr von Hand, sondern mechanisch vor. Die langen schmalen Bottiche, welche die Behandlungsbäder enthalten, stehen mit den Schmalseiten dicht aneinander gereiht. Ein an einer Laufkatze von der Decke herabhängendes Gestell, welches die drehbaren Rollen mit den Kunstseidesträngen trägt, kann mit diesen leicht und bequem in einen Bottich hineingesenkt oder aus ihm herausgehoben, zum nächsten Bottich übergeführt werden u. s. w. So wandern die Seidenstränge

durch alle Nachbehandlungs- und Waschbäder hindurch bis zur Trockenkammer, ohne auf der ganzen Strecke von einer Hand berührt worden zu sein.

Man hat mehrfach versucht, auch die verschiedenen Operationen der Nachbehandlung des gesponnenen Fadens in einem Arbeitsgange mit dem Spinnprozeß zu vereinigen. So schützt das *D. R. P.* 192 406 der SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE LA VISCOSE ein Verfahren, nach welchem der Faden von der Düse kontinuierlich durch Fällbad, Fixierbad, Waschbad und Seifenbad zu einer Trockentrommel geleitet wird. Zwischen den einzelnen Bädern angeordnete, einseitig gelagerte, an der Oberfläche mit Rillen versehene Rollen übernehmen dabei die Führung der noch leicht zerreißbaren Fäden. Mit besserem Erfolge als diese Arbeitsweise wurde das von BOOS speziell für Kupferoxydammoniakseide ausgearbeitete Continueverfahren der VER. GLANZSTOFF-FABRIKEN ELBERFELD angewendet, welches im *D. R. P.* 235 134 beschrieben ist. Auch das *D. R. P.* 209 923 von J. FOLTZER ist hier zu erwähnen.

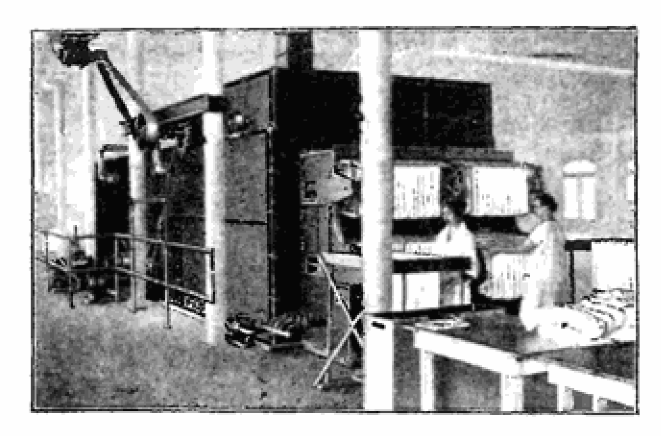


Abb. 28. Saugtrockner von F. HAAS, Lennep.

Die fertig nachbehandelten und zuletzt gut ausgewaschenen Seidenstränge werden schließlich in der Zentrifuge vom größten Teil der Flüssigkeit befreit und dann getrocknet, was in der oben beim ersten Trocknen bereits geschilderten Weise vor sich geht (vgl. den in Abb. 28 dargestellten Strangtrockner von F. HAAS, Lennep [Rhld.]). Ähnliche Trockenanlagen baut z. B. die ZITTAUER MASCHINENFABRIK A. G., Zittau. Trocknen unter Spannung ist jetzt in der Regel nur bei der Ware erforderlich, welche zuvor noch keine Trocknung unter Spannung (bei der ersten Vortrocknung) durchgemacht hat, vor allem also bei direkt weiterbehandelter Zentrifugenseide.

Nachdem die Seide dann wieder auf normalen Feuchtigkeitsgehalt gebracht ist, wird sie sortiert. Das Sortieren der fertigen Seidenstränge erstreckt sich nach zwei Richtungen hin: einmal findet ein Zusammenlegen nach Qualität (Prima-, Sekunda- u. s. w. -Ware) statt, wobei Glanz und Farbton, Sauberkeit (d. i. Abwesenheit von Flusen u. s. w.) und Häufigkeit des Anknüpfens maßgebend sind; sodann werden die gleichen Qualitäten noch nach dem Titer, d. h. der Fadenstärke, sortiert. Hierüber wie auch über die Prüfung der sonstigen Eigenschaften s. unter Eigenschaften der Kunstseide, S. 66.

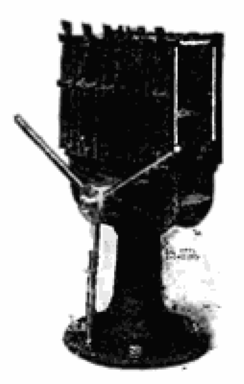


Abb. 29. Garnbündelpresse von C. G. HAUBOLD A. G., Chemnitz.

Für den Versand (an die Färbereien, Webereien u. s. w.) wird die fertige Kunstseide zuletzt „gebündelt“, d. h. zu Paketen (meist im Gewicht von 4,5 *kg*) zusammengepackt. Hierzu werden besondere Garnbündelpressen verwendet. Abb. 29 zeigt eine solche von der Firma C. G. HAUBOLD A. G. in Chemnitz gebaute Presse.

Das Färben der Kunstseide wird, wie bei ähnlichem Textilmaterial, ebenfalls in Strangform vorgenommen, u. zw. meist noch unter Umziehen von Hand, vielfach auch auf Strangfärbemaschinen. Für das Färben der Kunstseide (vgl. auch Bd. V, 61) ist bezüglich ihres Verhaltens gegenüber verschiedenen Farbstoffen zu bemerken, daß Kollodiumseide sich der Wolle ähnlich verhält, während Kupferoxydammoniak-

seide und Viscoseseide sich wie Baumwolle anfärben. Ganz anders verhalten sich die durch die Acetatseide vertretenen Celluloseesterseiden.

Färben der Cellulosehydratseiden. Diese Seiden, die ja auch chemisch der Baumwolle nahestehen, besitzen ein ausgezeichnetes Anfärbevermögen und lassen sich nach den für Baumwolle üblichen Methoden gut anfärben. Indessen sind auch bei den 3 Arten der Cellulosehydratseiden immerhin noch so erhebliche Unterschiede im Anfärbevermögen vorhanden, daß man sogar für die Unterscheidung dieser Kunstseidearten das Anfärbevermögen mit gewissen Farbstoffen benutzen kann (s. u.). Aber auch bei derselben Kunstseidenart zeigen bisweilen die verschiedenen Partien derselben Art oder sogar verschiedene Stränge oder Fäden derselben Partie noch so weitgehende Unterschiede im Verhalten gegen Farbstoffe, daß ein absolut gleichmäßiges Anfärben der ganzen Partie, wie es für marktfähige Ware notwendig ist, erhebliche Schwierigkeiten bereiten kann. Dies rührt daher, daß nicht nur das Quellungsvermögen, sondern auch die Faserstruktur als solche das Anfärbevermögen in verhältnismäßig hohem Maße beeinflußt und daß die Faserstruktur wiederum sehr von der beim Spinnen (auch beim Nachbehandeln und Trocknen) auf den Faden ausgeübten Spannung abhängt, so daß Spannungsverschiedenheiten beim Spinnen u. s. w. zu ungleichmäßigen Färbungen Veranlassung geben, wie dies von LEHNER und JAGER (Die Kunstseide 1927, 210 und 246) sowie von FAUST (Kunstseide, 2. Aufl., S. 49) experimentell nachgewiesen worden ist.

Was nun die feineren Unterschiede zwischen Kollodiumseide, Kupferseide und Viscoseseide anbetrifft, so ist zu sagen, daß bei allen dreien das Farbaufnahmevermögen stärker ist als bei der Baumwolle, daß aber die Kollodiumseide sich mehr der Wolle ähnlich verhält, während Kupferseide und Viscoseseide sich mehr dem Verhalten der Baumwolle nähern. Dementsprechend färben basische Farbstoffe die Kollodiumseiden direkt, die beiden anderen Seidenarten aber erst nach voraufgegangenem Beizen (z. B. mit Tannin-Brechweinstein) Nur für hellere Töne kann auch bei Viscoseseide das Vorbeizen bisweilen wegfallen, die für basische Farbstoffe merklich größeres Anfärbevermögen zeigt als Kupferoxydammoniakseide. Andererseits beizt man bisweilen auch Kollodiumseide vor, um sattere und echtere Färbungen zu erzielen. Umgekehrt verhalten sich die in der Kunstseidenfärberei am meisten verwendeten substantiven Farbstoffe; sie färben (unter gleichen Bedingungen) Kupferseide am stärksten und Kollodiumseide am schwächsten, während Viscoseseide in der Mitte steht. In weit geringerem Maße als basische und substantive Farben werden saure Farbstoffe, Schwefelfarbstoffe und Entwicklungsfarben (Eisfarben, Anilinschwarz) für Kunstseide verwendet, während Küpen- und Hydronfarbstoffe, welche eine hervorragende Echtheit aufweisen, in zunehmendem Maße benutzt werden.

Über Färben der Acetatseide s. Bd. I, 136, sowie Bd. V, 62.

Für die Durchführung des Färbeprozesses ist zu berücksichtigen, daß die Kunstseide einer wesentlich schonenderen Behandlung bedarf als Wolle und Baumwolle. Man führt daher den Färbeprozeß in möglichst kurzer Zeit aus, vermeidet hohe Temperaturen (etwa über 70°) und schränkt die mechanische Beanspruchung des Fadenmaterials sowie die chemischen Einflüsse (Konzentration der Bäder an Säuren oder Alkalien) auf das unbedingt erforderliche Maß ein.

Über Kunstseidedruck s. Bd. III, 823, über Appretieren Bd. I, 570.

Mit den fertigen Seidensträngen wird zuletzt meist noch das sog. Chevillieren vorgenommen, welches den Zweck hat, die Seide weich und griffig zu machen (s. Bd. V, 23). Es besteht darin, daß der an einem feststehenden glatten Pflock hängende Strang von Hand oder mit einem durchgesteckten Holzstab unter gleichzeitigem starken Ziehen fest gedreht und diese Manipulation unter jedesmaligem Versetzen des Stranges mehrmals wiederholt wird. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß nur Fäden von guter Festigkeit diese Behandlung ohne Schaden aushalten und daß auch bei diesen noch eine durchaus geübte Hand und größte Vorsicht nötig ist. Auch Lüstriermaschinen, wie man sie in der Baumwollindustrie verwendet, hat man hie und da bei der Kunstseide in Anwendung gebracht (s. Bd. V, 23).

Die starke Verminderung der Festigkeit, welche die Kunstseide in feuchtem Zustande erleidet, war schon von allem Anfang an als großer Mangel empfunden worden. Das Bestreben, diesem Übelstande abzuhelfen, führte zu einer ganzen Reihe meist patentierter Verfahren.

CHARDONNET setzte zu dem genannten Zweck der Spinnlösung Terpentinöl zu, STREHLENERT (*E. P.* 22540) Aldehyde und die SOCIÉTÉ DE TUBIZE (*F. P.* 361 090) ätherische Öle. BARDY (*F. P.* 313 464) will mit den Fäden eine Art Pergamentisierung vornehmen durch Behandeln mit schwach verdünnter Schwefelsäure, und FRIEDRICH (*F. P.* 369 957) sucht das Ziel durch Einwirkung wasserentziehender Gase oder Dämpfe auf die Kunstseide zu erreichen. GEBAUER (*D. R. P.* 232 605) will Elastizität und Festigkeit im feuchten Zustande erhöhen durch Behandeln mit Kautschuklösungen und darauf folgendes Vulkanisieren. Nach dem *Zus. D. R. P.* 235 220 sollen die kautschukhaltigen Fäden vor dem Vulkanisieren noch mit Albuminlösungen behandelt und das Albumin gleichzeitig mit der Vulkanisation koaguliert werden.

Die von dem Franzosen ESCHALIER erfundene und speziell für Viscoseseide ausgearbeitete Sthenose (*D. R. P.* 197 965, *F. P.* 374 724), welche in der Behandlung mit einem Aldehyd (vornehmlich Formaldehyd) und einer Säure (z. B. Milchsäure), sauren Salzen od. dgl. und darauffolgendem Trocknen in geschlossener Kammer über *konz.* Schwefelsäure oder Chlorcalcium bei 45–50° C. besteht, hatte keinen praktischen Erfolg und fand keinen Eingang in die Technik.

Schappe-Imitate. Eine in ihrer Art von der gewöhnlichen Kunstseideherstellung verschiedene Erzeugung künstlicher Textilfäden ist die der sog. Schappe-Imitate (chappe artificielle, chappe nouvelle). Sie hat sich aus der Verwendung der beim Spinnen und Weiterverarbeiten von Kunstseide entstehenden Abfälle entwickelt. Diese bilden eine lockere, wirre Fadenmasse, die man schon vor etwa 30 Jahren in der Weise verwendete, daß man sie für sich oder in der Regel mit anderen Fasern vermischt kardierte, kämmte und auf Ring- oder Flügelspinnmaschinen wie Baumwolle oder Kammgarn weiter verspann. (Ein verbessertes Verfahren dieser Art beschreibt z. B. MITCHEL im *E. P.* 29030; vgl. auch F. BELTZER, *Kunststoffe* **1912**, 87). Diese Verwendung der Kunstseidenabfälle nahm mit der steigenden Produktion an Kunstseide, insbesondere aber mit der fortschreitenden Verbesserung der Qualität des Fadens stetig zu. Die Nachfrage nach Kunstseideabfällen stieg und legte damit den Gedanken nahe, eine diesen Abfällen ähnliche Fadenmasse künstlich zu erzeugen, was offenbar gegenüber der Erzeugung von Kunstseide relativ billig sein mußte, da hier der Spinnprozeß weniger diffizil war, die Behandlung des Fadens weniger Sorgfalt erforderte und die hohen Anforderungen, die bezüglich Länge, Gleichmäßigkeit des Fadens u. s. w. an die normale Kunstseide gestellt wurden, wegfielen. Tatsächlich stellte ein brauchbares Vorgespinst sich nur auf etwa 2 M. pro 1 *kg*. So ging man schließlich auch im großen zur Erzeugung derartiger künstlicher Fadenmassen über, die auf „künstliche Schappe" weiterverarbeitet wurden.

PAUL GIRARD, Lyon, läßt nach *F. P.* 438 131 die Einzelfäden nach dem Austreten aus der Spinndüse bzw. aus dem Fällbad auf Spulen oder Haspel auflaufen und schneidet die Fadenlage auf der Aufwickelvorrichtung je nach deren Umfang einmal oder mehrmals quer durch, so daß er die Fäden in gleicher und genauer paralleler Lage erhält, die ohne weiteres Kämmen direkt der Spinnmaschine zugeführt werden können. Ganz ähnlich verfährt P. VINDRIER nach *F. P.* 442 015. A. PELLERIN erzeugt nach *F. P.* 410 776 ein den Kunstseideabfällen ähnliches Fadengewirre, indem er Cellulosexanthogenatlösung durch ein Filtertuch oder durch viele sehr feine Öffnungen in ein Fällbad preßt und auf einem endlosen Tuch die Fadenmasse sammelt, die dann fixiert, gewaschen, gebleicht u. s. w. und schließlich wie lose Wolle oder Baumwolle gekratzt (kardiert), gekämmt und versponnen wird. Eine ähnliche Fadenmasse (künstliche Baumwolle) gewinnt A. BLOCH nach *F. P.* 447 068 aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak. Im Jahre 1913 wurde zu Paris unter der Firma SOC. FRANCO-SUISSE DES TEXTILES CHIMIQUES eine Gesellschaft zur Verwertung des oben beschriebenen Verfahrens von P. GIRARD gebildet, nachdem die anfänglichen Patentstreitigkeiten des letzteren mit dem Viscose-Konsortium beigelegt waren.

Stapelfaser. Den Schappe-Imitaten nahe verwandt ist die sog. Stapelfaser, die zunächst als Erzeugnis der Kriegsnot mehr und mehr Bedeutung erlangte, aber auch in Friedenszeiten in der Textilindustrie eine nicht unbedeutende Rolle spielen kann. Sie besteht aus Kunstseidefäden, welche in kurze Stücke von der Länge des Baumwoll- oder Wollstapels (3—4 bzw. 5—6 *cm*) geschnitten sind; daher rührt auch der Name. Ähnlich, wie bei den Schappe-Imitaten zunächst eine lose Fasermasse gebildet wird, die dann auf gewöhnlichen Baumwoll- oder Kammgarnspinnmaschinen erst zu den eigentlichen Webfäden (Garnen) versponnen wird, so wird bei der Stapelfaser zunächst (gewöhnlich auf Haspelspinnmaschinen in Strangform) ein Fadenbündel erzeugt, das nach erfolgter Weiterbehandlung in kurze Stücke zerschnitten wird. Das Spinnen erfolgt ganz analog dem Spinnen der Kunstseide; doch benutzt man gewöhnlich größere Düsen mit einer wesentlich größeren Anzahl von Spinnöffnungen (300—500 und mehr), so daß an einer Spinnstelle ein Fadenbündel von etwa 1000 Denier (s. S. 66) und darüber erzeugt wird. Es werden Haspelspinnmaschinen sowohl mit Langhaspeln als auch (noch häufiger) mit Einzelhaspeln (Haspelkronen) verwendet. Bei dem angegebenen Titer liefert eine Spinnmaschine mit 40 Düsen in 24^{h} etwa 200 *kg* Faser, bei größerer Abzugsgeschwindigkeit (bis etwa 70 *m*), die bei Stapelfaser leichter anzuwenden ist als bei normaler Kunstseide, auch 300 *kg* und darüber. Man erhält auf diese Weise eine Fasermasse, die aus Fäden von etwa 5 *cm* Länge besteht, also dem Stapel der Baumwollfaser oder auch des Kammgarns, Flachses u. dgl. entspricht und auch genau wie diese Fasern auf den gewöhnlichen Spinn- und Zwirnmaschinen weiterverarbeitet wird.

Die aus Stapelfaser erzeugten Garne haben in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Wollgarnen, speziell mit Kammgarn. Durch die Stapelfaser wird gewissermaßen eine Lücke ausgefüllt, welche zwischen den weichen, vollgriffigen Woll- bzw. Kammgarnstoffen und den dünnen, glatten Produkten aus reiner Kunstseide oder Kunstseide-Baumwoll-Gemischen immer bestand. So ist es verständlich, daß die Stapelfaser seit geraumer Zeit wieder in ständig zunehmendem Maße Verwendung findet.

Die Stapelfaser wird vorzugsweise aus Viscose, in geringerer Menge auch aus Kupferoxydammoniaklösung erzeugt. Der Einzelfaden ist, von der Länge abgesehen, von dem der Kunstseide naturgemäß nicht verschieden; das fertige Gespinst (der Webfaden) steht also gewissermaßen zwischen Baumwolle und Kunstseide. Fast alle größeren Kunstseidefabriken (GLANZSTOFFFABRIKEN in Elberfeld, KUTTNER in Pirna, GLANZFADEN-A.-G., Berlin, *I. G.* in Wolfen, J. P. BEMBERG, Barmen) haben diese Fabrikation aufgenommen.

Die Herstellung von künstlichem Roßhaar, Kunststroh, künstlichem Hanfbast u. dgl. wurde oben (S. 36) schon erwähnt. Künstliches Roßhaar, das früher aus Kollodium- und aus Kupferoxydammoniakcellulose-Lösung, später meist aus Viscose gesponnen wurde, muß glatt und glänzend sein wie das natürliche. Es darf auch nicht spröde sein, sondern muß eine so große Geschmeidigkeit besitzen, daß es geknotet werden kann, ohne zu zerreißen. Bei Viscoseroßhaar sind die Bedingungen hierfür: möglichst hochkonzentrierte, lang nachgereifte Viscoselösung und sehr langsame Fällung. Bei Kollodiumroßhaar mußte zum vollständigen Erstarren des verhältnismäßig dicken Fadengebildes der Weg des Fadens von der Düse bis zur Aufwickelspule wesentlich verlängert werden, indem man den Faden mehrmals schraubenförmig um zwischengeschaltete Haspelkronen herumführte (vgl. auch *D. R. P.* 186277.). Bei künstlichem Hanfbast, Kunststroh und ähnlichen, bändchenförmigen Gebilden war die Hauptschwierigkeit das Zusammenkrümmen und -falten der Bändchen. Es gelang ein glattes Aufwickeln erst durch Anwendung sehr langer Spinnstrecken, durch besonders angepaßte Fadenführer und geeignete Nachbehandlung und Trocknung (vgl. auch *D. R. P.* 365451).

Ein neueres Produkt ist die im geschichtlichen Teil schon erwähnte Celta- oder Luftseide. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Viscoseseide durch das Vorhandensein von künstlich erzeugten kleinen, mit Luft oder Gas gefüllten Hohlräumen im Innern des Fadens, wodurch eine geringere Wärmeleitung, somit ein besseres Warmhalten bedingt ist.

II. Spezielle Verfahren der Kunstseideerzeugung.

1. Herstellung der Kollodiumseide (CHARDONNET-Seide).

Über die allgemeine Herstellungsweise der als Ausgangsmaterial für diese Seide dienenden Cellulose-Salpetersäureester vgl. Bd. **III**, 128; **V**, 759. Da für die Herstellung der Kunstseide in erster Linie eine vollkommene Löslichkeit des Materials erforderlich ist, so kommen für CHARDONNET-Seide nur die sog. Kollodiumwollen (Colloxylin) in Betracht, d. h. Cellulosenitrate der mittleren Nitrierungsstufen mit einem Stickstoffgehalt von etwa 11,3 – 12,5%, wie sie früher schon für medizinische Zwecke und besonders zur Celluloiddarstellung in größerem Maße Verwendung fanden.

Die zur Herstellung von Kunstseide bestimmte Kollodiumwolle wird bis jetzt noch fast ausschließlich aus Baumwolle in Form von Linters oder Spinnereiabfällen, zum geringen Teil auch aus Nitrierpapier gewonnen, welches aus Holzzellstoff hergestellt ist. Ein Verfahren, den Holzzellstoff zur Nitrierung besonders geeignet zu machen, ist z. B. im *D. R. P.* 219085 beschrieben. Cellulose anderer Herkunft, so aus Maisstengeln (*A. P.* 845378), aus Ginster (*F. P.* 347353), aus Baumwollsamenschalen (*D. R. P.* 171604, 178308, 183023, 192690, 196677, 212183), hat keine praktische Bedeutung für die Herstellung der Kollodiumseide erlangt.

Die Vorbehandlung der Baumwolle besteht in mehrstündigem Kochen unter Druck mit verdünnter (etwa 2%iger) Natronlauge, zweckmäßig unter Zusatz von Harzseife. CHARDONNET erhitzte die Baumwolle vor der Nitrierung in einem trockenem Luftstrom auf 150 – 170°, später nur auf 130 – 140°, um ein leichter lösliches Produkt zu erzielen (*D. R. P.* 64031 und Zusatz zum *F. P.* 201740). Ähnliche Verfahren, die infolge der damit verbundenen Schwächung der Cellulosefaser wohl mehr Nachteile als Vorteile bieten, sind vorgeschlagen von E. BERL im *D. R. P.* 199885 und von GLUM & Co. im *D. R. P.* 217316.

Die Nitrierung soll ein vollkommen lösliches Produkt mit möglichst geringem Stickstoffgehalt liefern. Als Nitriersäure, die in der 25 – 30fachen Menge der Baumwolle angewendet wird, werden Gemische verschiedener Zusammensetzung benutzt. GUTTMANN (Schieß- und Sprengmittel, 1900, S. 101) nitriert mit einem Gemisch aus gleichen Teilen 75%iger Salpetersäure und 96%iger Schwefelsäure (beides als

Monohydrat berechnet) 1—1½^h bei 40°. BECKER (Die Kunstseide, 1912, S. 109) gibt als geeignetes Nitriergemisch an: 31,5% HNO_3, 53,8% H_2SO_4 und 14,7% H_2O. Beide Gemische sind für das Naßspinnverfahren (s. u.) geeignet, während für das von CHARDONNET vornehmlich benutzte Trockenspinnverfahren ein verdünnteres Nitriergemisch benutzt wird, welches 19—19,5% Wasser enthält; damit soll 10′ bei 50° behandelt werden. Bei diesem Wassergehalt wird gewöhnlich die höchste Löslichkeit des Cellulosenitrates erzielt. Eingehende Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Zusammensetzung des Nitrierbades sind besonders von LUNGE und seinen Mitarbeitern veröffentlicht worden (vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1899**, 393, 467, 488; **1901**, 483, 507). Der Wassergehalt des Cellulosematerials und die Luftfeuchtigkeit sind bei der Nitrierung sorgfältig zu berücksichtigen.

Der Stickstoffgehalt des Cellulosenitrates wird am einfachsten nach LUNGE mit dem Nitrometer oder auch nach der Methode von SCHULZE-TIEMANN mit Ferrosalzen bestimmt. Mehrfach wird für die Beendigung der Nitrierung (wie auch der späteren Denitrierung) auch die Untersuchung im Polarisationsmikroskop angewendet, da hochnitrierte Cellulose durch die im polarisierten Licht auftretenden stahlblauen Farben gekennzeichnet ist. Schwächere und stärkere Nitrierung ist aber auf diesem Wege nur innerhalb bestimmter Grenzen zu unterscheiden, und auch dazu ist große Übung und Geschicklichkeit erforderlich.

Das Waschen und Trocknen geschieht im wesentlichen in der für Nitrocellulose allgemein gebräuchlichen Weise. Da das Produkt wieder denitriert wird, ist der sonst zur Stabilisierung des Cellulosenitrates übliche Dämpfprozeß entbehrlich; es genügt, das erst mit kaltem, dann mit heißem Wasser vorgewaschene Produkt im Mahlholländer zu zerkleinern und dann gründlich mit heißem und zuletzt mit kaltem Wasser auszuwaschen. Das Trocknen des durch Abschleudern von der Hauptmenge des Wassers (bis auf etwa 30%) befreiten Produktes wird bei ungefähr 40° in Trockenkammern oder auch in Vakuumtrockenschränken vorgenommen. In manchen Betrieben wird das Wasser auch in zylindrischen Gefäßen mittels durchgepreßten Alkohols verdrängt. Stark feuchte Kollodiumwolle, wie sie CHARDONNET (*D. R. P.* 81 599) und andere Erfinder (*D. R. P.* 169 931, *F. P.* 313 453, 351 265, 356 323 und 371 544) benutzten, wird heute kaum noch verwendet, zumal sie für das meist übliche Trockenspinnverfahren nicht brauchbar ist.

Wenn die Kollodiumwolle sich bei der Prüfung als vollkommen löslich in Äther-Alkohol erwiesen hat und die Bestimmung des Stickstoffgehalts und der Viscosität der Lösung die richtigen Zahlen ergab, erfolgt in geschlossenen, meist verzinnten oder verzinkten Behältern mit Rührwerk die Auflösung. Als Lösungsmittel dient z. B. ein Gemisch von 40 Tl. Alkohol und 60 Tl. Äther, in welchem das Cellulosenitrat für das Naßspinnverfahren zu einem etwa 15%igen, für das Trockenspinnverfahren zu einem etwa 20—25%igen Kollodium aufgelöst wird. Vielfach wird auch (möglichst acetonfreier) Methylalkohol, gemischt mit wenig Äther und Äthylalkohol, als Lösungsmittel benutzt. So gibt MITSCHERLING (*Kunststoffe* **1912**, 204) als geeignete Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches an: 94% Methylalkohol, 2—4% Äthylalkohol und 4—2% Äther.

Zahlreiche Versuche mit anderen Lösungsmitteln (Eisessig, Aceton, Essigester u. a.) blieben meist ohne Erfolg. J. DUCLAUX empfiehlt im *F. P.* 439 721 und *Zus. P.* 16214 Ameisensäuremethyl- und -äthylester. Die im *D. R. P.* 93009 von BRONNERT und SCHLUMBERGER niedergelegte interessante Beobachtung, daß das Cellulosenitrat sich in vielen alkoholischen Salzlösungen auflöst, gelangte infolge des geringen Konzentrationsgrades dieser Lösungen und ihrer Zersetzlichkeit beim Erwärmen zu keiner praktischen Bedeutung.

Irgend welche Beimischungen zur Spinnlösung, wie sie in einer Unzahl von Patenten vorgeschlagen werden, wendet man nicht mehr an. Höchstens setzt man ein wenig Säure zu, um die Lösung leichtflüssiger zu machen. Solche Zusätze wurden zu den verschiedensten Zwecken vorgenommen. Teils sollten sie das Spinnen erleichtern, teils den Faden elastischer machen oder seine Festigkeit erhöhen, teils die Entflammbarkeit herabsetzen und die Denitrierung entbehrlich machen. Was hier alles versucht worden ist, mag eine kurze Aufzählung der wesentlichsten Substanzen zeigen, die in den diesbezüglichen Patenten vorgeschlagen werden: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Aldehyde, Schwefelkohlenstoff, Leinöl, Ricinusöl, Palmöl, vulkanisiertes trocknendes Öl, Glycerin, Seifenfirnis, Gelatine, Albumin und andere Proteinkörper, Kautschuklösung, Gummilösung, Guttapercha, Fischleim, Lösung natürlicher Seide, Kopal- oder Sandarakharz, Celluloidabfälle, Naphthalin, gepulvertes Bariumsulfat, Ammoniumnitrit, Alkalien, reduzierende Metallchlorüre, oxydierbare organische Basen.

Wichtig ist, daß die Kollodiumlösung nicht mit Eisen in Berührung kommen darf, so daß die Behälter, Rohrleitungen u. s. w. aus Messing oder Bronze anzufertigen sind, soweit Glas nicht in Frage kommt.

Das durch Filterpressen mittels Luftdrucks (bis zu 70 *Atm.* bei der zum Trockenspinnen bestimmten hochprozentigen Kollodiumlösung) sorgfältig filtrierte Kollodium läßt man vor dem Spinnen zwecks Entlüftung noch einige Zeit stehen, zweckmäßig unter Evakuieren, wobei gleichzeitig der kolloidale Lösungszustand des Cellulosenitrats sich ändert, was sich äußerlich in der allmählichen Verringerung der Viscosität kundgibt. Die Kollodiumlösung ist aber, im Gegensatz zur Kupferoxydammoniak-Celluloselösung und zur Viscose, fast unbegrenzt haltbar.

Das Verspinnen der Kollodiumlösungen kann nach 2 prinzipiell voneinander verschiedenen Verfahren erfolgen, je nachdem man den Faden aus der Spinndüse direkt in die Luft austreten (Trockenspinnverfahren) oder erst eine geeignete Fällflüssigkeit, das sog. Spinn- oder Fällbad, passieren läßt (Naßspinnverfahren). Das erstere ist von CHARDONNET erfunden, das letztere besonders von LEHNER weiter ausgebaut worden, nachdem es CHARDONNET, der es zuerst ebenfalls anwendete, wieder verlassen hatte. Beim Trockenspinnverfahren ist die Apparatur einfacher, da das Fällbad mit seinen Zu- und Ableitungen u. s. w. wegfällt und die ganze Maschine demnach nur aus dem die Kollodiumlösung führenden Zuleitungsrohr mit den Spinndüsen, ferner den die Einzelfädchen zusammenfassenden Fadenführern und den Aufwickelspulen besteht. Auch gestattet die zum Trockenspinnverfahren erforderliche hohe Konzentration der Spinnlösung ein viel schnelleres Abziehen des Fadens von der Düse, was eine sehr wesentliche Erhöhung der Produktion bedeutet. Damit aber die Fäden hierbei schnell erstarren, müssen sie schon an der Düse große Feinheit besitzen, weshalb nur Düsenöffnungen von höchstens 0,1 *mm* benutzt werden. Dies im Verein mit der hohen Viscosität der *konz.* Lösung bedingt beim Filtrieren und Spinnen die Anwendung eines außerordentlich hohen Druckes von 50 bis 70 *Atm.*, was natürlich wieder eine besonders widerstandsfähige, für so hohen Druck geeignete Apparatur erfordert. Das LEHNERsche Naßspinnverfahren dagegen gestattet, Düsenöffnungen von 0,5 *mm* zu verwenden, und die verdünntere (15%ige) und deshalb leichterflüssige Lösung erfordert schon ohnedies nur sehr geringen Druck. Der Faden kann hierbei aber nicht so schnell von der Düse abgezogen werden wie beim Trockenspinnverfahren, so daß die Produktion erheblich geringer ist als bei diesem. Doch ist bei dem langsamen Gang des Fadens wieder ein Vorteil, daß man diesem gleichzeitig eine Drehung (Zwirnung) erteilen kann, was seine Widerstandsfähigkeit gegen Zerreißen wesentlich erhöht. Das Naßspinnverfahren wird durch den Verbrauch einer größeren Lösungsmittelmenge im Verhältnis zum Cellulosenitrat natürlich verteuert; doch kann als Lösungsmittel ein an sich billigeres Gemisch verwendet werden, welches weniger Äther und mehr Alkohol als das beim Trockenspinnverfahren gebräuchliche enthält. Wenn so die Vorzüge und Nachteile bei beiden Verfahren einander ziemlich die Waage halten, so gibt man in der Praxis heute doch allgemein dem Trockenspinnverfahren den Vorzug.

Als Fällflüssigkeit (Spinnbad) beim Naßspinnverfahren dient Wasser. Im *D. R. P.* 58508 schlägt LEHNER die Verwendung von verschiedenen Ölen oder Kohlenwasserstoffen vor, die aber keinerlei Vorteile bieten dürften.

Die Wiedergewinnung eines möglichst großen Teiles der für die Spinnlösung verwendeten Lösungsmittel (Äther, Alkohol) ist eine Lebensfrage für das Kollodiumseideverfahren. Früher ging ein beträchtlicher Teil der Lösungsmittel beim Spinnprozeß immer verloren. Beim Trockenspinnverfahren saugte man gemäß *D. R. P.* 207 554 die mit den Lösungsmitteldämpfen beladene Luft durch Kammern, in welchen Amylalkohol fein zerstäubt war. Dieser entzieht der Luft sukzessive fast den ganzen Äther und besonders den Alkohol, die dann aus der amylalkoholischen Lösung wieder herausdestilliert wurden. Beim Naßspinnverfahren versah man den Spinnbad-

behälter mit einem Deckel, wodurch das Verdunsten allzu großer Äther-Alkohol-Mengen vermieden wird, und konnte dann etwa 50—60% durch Destillation aus dem Fällbad wieder gewinnen. Die von den Fäden zurückgehaltenen Lösungsmittelmengen wurden durch längeres Berieseln der Spinnspulen mit Wasser zum Teil wiedergewonnen. Durch die dabei erforderlichen großen Wassermengen wird aber besonders der Alkohol zu sehr verdünnt, um noch lohnende Ausbeute zu geben. Im *D. R. P.* 203 649 ist deshalb die Berieselung des Fadens vor dem Aufspulen vorgeschlagen, was das Waschen in sehr kurzer Zeit und mit relativ geringen Wassermengen ermöglichen soll.

Douge (*F. P.* 356 835 und *Zus. P.* 5160) wäscht die auf perforierten Spulen aufgewickelte Seide nach dem Gegenstromprinzip systematisch mit Wasser aus. Diamanti und Lambert beschreiben im *D. R. P.* 203 916 eine Spinnvorrichtung, bei welcher die Lösungsmittel durch Abkühlung kondensiert werden sollen. A. Barbezat (*D. R. P.* 188 186) will das Problem in der Weise lösen, daß er daß Gemisch von Luft und Lösungsmitteldämpfen nach vorheriger Verdichtung expandieren läßt. Ein ähnliches Verfahren enthält das *A. P.* 1 040 886 von G. Claude. Der rationellen Verwirklichung all dieser Verfahren steht vor allem die Flüchtigkeit der Lösungsmittel und ihre große Verdünnung mit Luft entgegen. Die Absorption mittels *konz.* Schwefelsäure, wie sie von Dervin (*F. P.* 350 298) und von Crepelle (*F. P.* 401 182) vorgeschlagen wird, gestattet eine sehr weitgehende Rückgewinnung des Äther-Alkohols, hat aber ebenso wie das Arbeiten im geschlossenen System, wie es Denis (*D. R. P.* 165 331) mit einer sehr geschickt entworfenen, aber sehr komplizierten Apparatur ausführen will, große praktische Schwierigkeiten. Zu erwähnen ist noch ein Verfahren von Th. Chandelon (*D. R. P.* 254 913), in welchem die Verwendung der Chlor-, Brom- und Nitroderivate aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, die über 100° sieden, zur Wiedergewinnung der in der Luft der Spinnräume enthaltenen Alkohol- und Ätherdämpfe empfohlen wird. Mit Erfolg hat man neuerdings auch Phenole und deren Homologe als Absorptionsmittel verwendet, wie dies von J. H. Brégeat vorgeschlagen wurde (*D. R P.* 387 583, 388 351 und 402 940). In der Praxis wurde Kresol verwendet, welches in Absorptionstürmen den aufwärts strömenden Äther-Alkohol-Dämpfen entgegenrieselte. Bei sehr konzentrierten, d. h. mit Luft weniger verdünnten Dämpfen soll die Rückgewinnung gegen 90% betragen; bei Kunstseidespinnereien dürfte sie 70% kaum übersteigen.

Sehr gut bewährt haben sich die neueren Verfahren der Lösungsmittelrückgewinnung mittels fester Absorptionsmittel, wie aktiver Kohle und aktiver Kieselsäure (s. Wiedergewinnung von Lösungsmitteln).

Bei dem sog. „*Bayer*-Verfahren" (*D. R. P.* 310 092) wird die von den Spinnmaschinen abgesaugte, die Lösungsmitteldämpfe enthaltende Luft in großen Absorptionsgefäßen durch eine 1—2 *m* hohe Schicht von aktiver Kohle geleitet, welche die Lösungsmitteldämpfe restlos absorbiert. Diese werden durch Wasserdampf wieder aus der Kohle ausgetrieben und durch Destillation getrennt. Die Rückgewinnung beträgt 85—90% des in der Spinnlösung enthaltenen Äther-Alkohols. Eine andere Arbeitsweise besteht darin, daß das Absorptionsmittel in feiner Pulverform der mit den Lösungsmitteldämpfen beladenen Luft entgegengeführt wird. Im Prinzip ganz ähnlich gestaltet sich die Rückgewinnung mit kolloidaler Kieselsäure, wie sie von der Silicagel-Corporation (Baltimore) hergestellt und als „Silicagel" in den Handelgebracht wird. Spezialapparate für die Verwendung fester Absorptionsmittel baut die Firma A. Borsig G. m. b. H., Berlin-Tegel.

Die ausgewaschene Seide wird sodann umgespult, gezwirnt und in Stränge gehaspelt. In dieser Form kommt sie zur Denitrierung (d. i. die Verseifung des Cellulose-Salpetersäureesters unter Bildung von Cellulosehydrat einerseits und den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs andererseits), einer Operation, die ebensoviel Sorgfalt wie Erfahrung verlangt. Sie ist erforderlich, weil Nitrocellulosefäden infolge ihrer leichten Entflammbarkeit für Textilzwecke nicht verwendbar sind. Die Hauptreaktion bei diesem Prozeß bildet neben der Verseifung die Reduktion der abgespaltenen Salpetersäure durch die Schwefelalkalien unter Bildung von Alkalinitrit, Alkalihydroxyd und freiem Schwefel, der im überschüssigen Alkali als Polysulfid gelöst bleibt. Es finden dabei aber auch noch verwickeltere Nebenreaktionen statt, die zum Teil auch von der Art des gewählten Denitrierungsmittels abhängen. Man benutzt heute zum Denitrieren meist eine etwa 5%ige Lösung von Natriumsulfhydrat, in der man die Stränge unter häufigerem Umziehen einige Stunden hängen läßt, bis der etwas harte, strohige Griff des Cellulosenitrates dem weichen, lockeren des Cellulosehydrats gewichen ist. Auch andere lösliche Sulfhydrate [NH_4SH, $Ca(SH)_2$, $Mg(SH)_2$] kommen noch als Denitriermittel in Betracht, sind aber teurer und mit größerer Vorsicht zu handhaben als das Natriumsalz. Die Denitrierung, die unter erheblicher Selbsterwärmung vor sich geht, wird zweckmäßig in Tongefäßen unter gut ventilierten Abzügen vorgenommen. Man hält die Temperatur auf etwa 40°.

Die Seide wird sofort nach beendeter Denitrierung aus dem Bade entfernt und gewaschen. Längeres Verweilen im Denitrierbade ist schädlich, da dieses die denitrierte Faser merklich angreift und schwächt. Es kommt also darauf an, bei möglichst geringer Faserschwächung eine möglichst vollkommene Denitrierung zu erzielen. Nach gut geleitetem Prozeß darf die Seide höchstens noch etwa 0,3% Stickstoffgehalt aufweisen. Der beim Denitrieren infolge Abspaltung der Salpetersäurekomponente entstehende Gewichtsverlust beträgt 28—30%. Von besonderer Wichtigkeit ist die Gleichmäßigkeit der Denitrierung. Da das Cellulosenitrat ein ganz anderes Anfärbevermögen besitzt als die denitrierte Cellulose, so erzeugt ungleichmäßige Denitrierung unegale Färbungen. Die Ursache ungleichmäßiger Denitrierung ist oft die Abscheidung von Schwefel im Denitrierbade, die daher sorgfältig vermieden werden muß. In ähnlicher Weise schädigend können die ausgeschiedenen Hydroxyde des Calciums und Magnesiums wirken bei Verwendung der entsprechenden Sulfhydrate als Denitrierungsmittel.

Das zuerst verwendete Denitrierungsmittel war merkwürdigerweise Salpetersäure (*spez. Gew.* 1,32), mit welcher CHARDONNET den Stickstoffgehalt seiner Seide auf etwa die Hälfte reduzierte (*D. R. P.* 46125). 2 Jahre später gelang ihm die vollständige Denitrierung mit Hilfe von Sulfiden, Polysulfiden, Sulfhydraten oder Sulfocarbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden (*D. R. P.* 56655). Sulfide und Polysulfide greifen das regenerierte Cellulosehydrat zu stark an. Sulfocarbonate sind wohl gut verwendbar, aber erheblich teurer als Sulfhydrate. CHARDONNET schlägt weiterhin verschiedene Zusammensetzungen für die Denitrierbäder vor sowie auch die Verwendung von Eisenchlorür als Denitriermittel (*F. P.* 221 483 sowie Zusatz 3, 5 und 6 zum *F. P.* 231 230). Auch späterhin sind noch zahlreiche Versuche zur Verbesserung des Denitrierverfahrens angestellt und verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden. RICHTER z. B. verwendet niedere Oxydationsstufen von Schwermetallsalzen in saurer (*D. R. P.* 125 392) oder auch in ammoniakalischer (*D. R. P.* 139 442) Lösung sowie Cuprosalze, in Alkalichloridlösungen gelöst (*D. R. P.* 139 899). Diese Verfahren fanden keinen Eingang in die Technik, da den Vorteilen, die sie auf der einen Seite bieten, auch wieder große Nachteile gegenüberstehen; insbesondere greifen die genannten Lösungen, zumal die sauren, die Cellulosefaser zu stark an. Im *F. P.* 358 987 der SOCIÉTÉ DE TUBIZE und im *D. R. P.* 217 128 der COMPAGNIE DE LA SOIE BEAULIEU wird die Denitrierung auf den Spinnspulen anstatt in Strangform vorgeschlagen, so daß die Seide also beim Abspulen bereits denitriert ist. Dies hätte zweifellos Vorteile. Es dürfte aber kaum möglich sein, bei den fest auf die Spulen gewickelten Fäden eine vollkommen gleichmäßige Denitrierung zu erzielen.

Die denitrierten Stränge werden nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser und erforderlichenfalls zur Entfernung von ausgeschiedenem Schwefeleisen mit stark verdünnter Salzsäure behandelt, gut gewaschen, wenn nötig gebleicht und dann getrocknet, wie das im allgemeinen Teil beschrieben ist.

2. Herstellung der Kupferoxydammoniakseide (PAULY-Seide).

Wie schon der Name erkennen läßt, bildet die Grundlage dieses Verfahrens die von SCHWEIZER im Jahre 1857 entdeckte Löslichkeit der Cellulose in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd bzw. Kupferhydroxyd, welche sog. Cupraminbasen enthält. Früher nahm man esterartige Verbindung dieser Basen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose an, konnte indessen kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Cellulose und Kupferoxyd nachweisen. Durch die Untersuchungen von W. TRAUBE (*B.* **1921**, 3220; **1922**, 1899; **1923**, 268, 1053) wurde im wesentlichen Klarheit in den Reaktionsmechanismus gebracht.

Die SCHWEIZERsche Lösung enthält Cupritetraminhydroxyd, $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, welches sich im Gleichgewicht mit überschüssigem Ammoniak befindet, so daß Entfernung von Ammoniak Zersetzung der Verbindung unter Ausfallen von Kupferhydroxyd zur Folge hat. Die erste Phase der Einwirkung dieser Lösung auf Cellulose besteht in der Bildung eines Alkoholates, nämlich einer Cupritetramincellulose; diese setzt sich mit einem anderen Teil des Cupritetraminhydroxyds in der Weise um, daß sie Kupfer in ihrem Anionkomplex bindet unter Freiwerden von Ammoniak und Bildung einer Cupritetramin-Cupricellulose etwa von der Formel $C_{12}H_{16}O_{10}Cu \cdot Cu(NH_3)_4$. Das Freiwerden von Ammoniak hatte übrigens schon R. LINKMEYER (*D. R. P.* 183 557) festgestellt. Es muß also in dem Lösungsmittel eine zur Alkoholatbildung hinreichende Hydroxylionenkonzentration vorhanden sein. Lösungen, bei welchen dies nicht der Fall ist, wie z. B. die ammoniakalische Lösung gewöhnlicher neutraler Kupfersalze, lösen Cellulose nicht auf. Eine solche Lösung, z. B. von Cupritetraminsulfat, $Cu(NH_3)_4SO_4$, löst aber nach Zusatz einer dem Säurerest des Salzes äquivalenten Menge Alkalilauge Cellulose auf, weil hierdurch freies Kupferaminhydroxyd, $Cu(NH_3)_4(OH)_2$, gebildet wird, so daß nunmehr die erforderliche Hydroxylionenkonzentration vorhanden ist. Ein Überschuß von Alkali fällt die Cellulose als Kupfer-Alkali-Cellulose aus, die in Wasser (im Gegensatz zur Cupritetramin-Cupricellulose) nicht löslich ist.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Cellulose sich auflöst, und die erreichbare Cellulosekonzentration in der Kupferlösung ist vor allem vom Kupfergehalt der Lösungen, sodann auch von der Vorbehandlung des Cellulosematerials abhängig.

Als Ausgangsmaterial dienen gewöhnlich Baumwoll-Linters. Sie werden nach sorgfältiger mechanischer Reinigung (auf „Kratzen") zunächst der Beuche (Bd. **II**, 139) unterworfen, die jedoch weniger den Zweck verfolgt, die Baumwolle zu reinigen, als vielmehr sie durch Veränderung ihres kolloidalen Quellungszustandes leichter löslich zu machen. Schon BRONNERT (*D. R. P.* 109 996) hatte die Verwendung mercerisierter Baumwolle als vorteilhaft erkannt, vor allem wegen der viel leichteren Löslichkeit. Das Beuchen besteht, je nach Beschaffenheit des Rohmaterials, in 2—4stündigem Kochen mit ungefähr 1%iger Natronlauge bei 120—140° und dementsprechend unter 2—3,5 *Atm.* Überdruck. Nachdem die Masse sodann neutral gewaschen ist, erfolgt das Bleichen in üblicher Weise mit Chlorkalk oder elektrolytischer Bleichlauge. Nach dem Bleichen wird das Material im Holländer gemahlen, sodann zuerst im Holländer und hierauf in der Zentrifuge ausgewaschen und feucht zur Auflösung gebracht.

Die Auflösung der Cellulose kann zusammen mit der des Kupferoxyds vorgenommen werden. Bisweilen wird aber auch der andere Weg eingeschlagen, die Cellulose erst in der schon fertig bereiteten Kupferoxydammoniakflüssigkeit aufzulösen. Zur Herstellung der Kupferlösung wird entweder Kupferhydroxyd in *konz.* wässerigem Ammoniak (etwa 22%ig) gelöst, oder, was der einfachere und gewöhnlichere Weg ist, man bringt metallisches Kupfer durch Übergießen mit 20%igem Ammoniak unter gleichzeitigem Einpressen von Luft (unter 1—$1^1/_2$ *Atm.* Druck) zur Lösung. Nach WRIGHT soll das eingepreßte Luftquantum in 1^h das 40fache des Zylinderinhalts betragen. Die Auflösung wird fortgesetzt, bis das *spez. Gew.* des Kupferoxydammoniaks etwa 1,004 beträgt. Die Operation nimmt gewöhnlich etwa 18^h in Anspruch, während deren aber das Einpressen von Luft mehrmals für 1—$1^1/_2{}^h$ abgestellt werden kann.

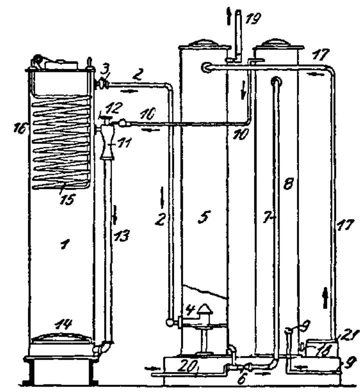


Abb. 30. Kupferoxydammoniakapparat nach SOCIÉTÉ ANONYME LA SOIE NOUVELLE, Löwen.

Die SOCIÉTÉ ANONYME LA SOIE NOUVELLE, Löwen, bringt in ihrem *F. P.* 369 973 ein verbessertes Verfahren zur Kupferoxydammoniakherstellung, bei welchem die Preßluft unter Benutzung der aus dem Reaktionsbehälter entweichenden Gase an Ammoniak angereichert wird. Die Abb. 30 zeigt die dabei benutzte Vorrichtung.

In dem oben mit Kühlschlange versehenen Gefäß *1* werden die Kupferspäne mit Ammoniak übergossen. Die durch Rohr *2* entweichenden ammoniakreichen Gase werden durch Klappe *4* in den mit Koksstücken gefüllten Zylinder *5* geleitet, in welchem das durch Rohr *17* eintretende Wasser herabrieselt, sich mit Ammoniak sättigt und vom Boden des Gefäßes aus durch Injektor *6* und Rohr *7* oben in das Gefäß *8* eingeführt und in diesem durch einen Zerstäuber zu einem feinen Regen zerteilt wird. Infolgedessen reichert sich die durch Rohr *9* eingepreßte, im Gefäß *8* emporsteigende Preßluft mit Ammoniak an und wird dann erst durch Rohr *10*, Injektor *11* und Rohr *13* dem Reaktionsbehälter *1* wieder zugeführt.

Um einen möglichst hohen Gehalt an Cellulose zu erzielen, muß die Lösung möglichst viel Kupfer enthalten. Ein hoher Ammoniakgehalt ist aber gleichzeitig zu vermeiden, weil Lösungen mit viel überschüssigem Ammoniak einen schlechteren Faden liefern. Eine Anreicherung an Kupfer ohne gleichzeitige Erhöhung des Ammoniakgehalts läßt sich nicht einfach durch Zusatz von gefälltem Kupferhydroxyd erzielen, weil dieses sich nur schwer und unvollständig in der fertigen Kupferoxydammoniaklösung auflöst. Man kommt indessen leicht zum Ziel, wenn man die Kupferoxydammoniaklösung zunächst mit Kupfersulfatlösung und dann mit etwa 15%iger Natronlauge vermischt, so daß sich (neben Alkalisulfat) freies Kupferhydroxyd bildet, welches sich schon in statu nascendi in der Kupferoxydammoniak-

lösung auflöst (vgl. B. BORZYKOWSKI, *F. P.* 450 193). Durch einen Zusatz von Milchsäure soll die Auflösung des Kupfers wesentlich beschleunigt werden.

Der hohe Kupfergehalt und damit der hohe Cellulosegehalt läßt sich nur bei sehr niedriger Temperatur erzielen, und die Beständigkeit der Celluloselösung nimmt mit steigender Temperatur stetig ab. Daher müssen die Lösungen stets gut gekühlt werden, u. zw. soll die Temperatur 5° nie überschreiten.

Die Auflösung der Baumwolle wird in horizontal liegenden oder auch in stehenden eisernen Kesseln mit Rührwerk vorgenommen. Der Lösungsvorgang wird durch Zusatz von etwas Natronlauge zur Kupferoxydammoniaklösung beschleunigt. Die Lösung soll mindestens 5% Cellulose enthalten, besser noch 8—10%; denn je konzentrierter die Lösung ist, umso festere Fäden liefert sie. Auf eine schädliche Einwirkung des Luftsauerstoffs bei der Auflösung der Cellulose in der Kupferlösung weist E. BERL (*Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 987) hin. In Übereinstimmung hiermit arbeitet G. DIETZLER nach *D. R. P.* 244 510, um jede Oxydation auszuschließen, im Vakuum unter Verwendung eines neutralen Gases oder einer isolierenden Flüssigkeit. In gewissem Gegensatz hierzu wenden das BRITISH CELLULOSE SYNDICATE LTD. und V. E. MERTZ im *D. R. P.* 250 506 neben geeigneten organischen Stoffen (Glycerin, Acetin, Citronensäure, Weinsäure u. a. m.) Sauerstoff abgebende Körper (besonders Salze verschiedener Persäuren) an, die einen konstanten Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeiführen, wodurch besonders haltbare hochprozentige Lösungen von ammoniakalischem Kupferoxyd erzielt werden sollen. Zur vollständigen Auflösung der Baumwolle sind bei normal gebleichtem Produkt nur 7—8h erforderlich; andernfalls kann der Auflösungsprozeß die 3- und selbst 4fache Zeit in Anspruch nehmen.

Zur Filtration wird die Lösung mit Druckluft (3—4 *Atm.*) durch mehrere (2—3) Filterpressen (mit zwischengeschalteten Montejus) gedrückt, die mit Metallgewebe (Nickel- oder Eisendraht) belegt sind, u. zw. derart, daß jede folgende Presse ein Gewebe mit engeren Maschen erhält als die vorhergehende. Aus der letzten Filterpresse gelangt die Lösung in die behufs abwechselnder Benutzung zweckmäßig immer paarweise angeordneten Spinnkessel. Bei der Evakuierung dieser (zur Entfernung der Luftblasen aus der Spinnmasse) wird gleichzeitig ein Teil des überschüssigen Ammoniaks zurückgewonnen. Aus den Spinnkesseln wird die Masse unter sorgfältig kontrolliertem Druck direkt der Spinnmaschine zugeführt. Alle Behälter und Rohrleitungen sind mit guter Isolierschicht umkleidet, um das Erwärmen der Lösung zu verhindern. Bei der nicht sehr hohen Viscosität der Lösung ist zum Verspinnen nur ein Druck von 2—3 *Atm.* erforderlich.

Vorschläge zum Trockenspinnen von Kupferoxydammoniakseide haben sich nicht bewährt. Sie wird daher ausschließlich nach dem Naßspinnverfahren gewonnen. Als Fällbad kommen verdünnte Säuren (in erster Linie Schwefelsäure, ev. auch Salzsäure, Essigsäure u. s. w.) mit oder ohne Glycerinzusatz oder auch starke Natronlauge in Betracht. Meist benutzt man eine 45—50%ige Schwefelsäure (vgl. *D. R. P.* 125 310). Stärkere Säure wirkt schädigend auf die Cellulose ein, während schwächere Säure nur unvollkomme Fällung bewirkt. Die Aufwickelspule läuft zwecks Nachfixierung in einem Bade (Oberbad) aus verdünnterer Säure. Nach R. LINKMEYER soll auch eine 10—20%ige Schwefelsäure als Spinnbad brauchbar sein, wenn man die Lösung im Vakuum gut vom überschüssigen Ammoniak befreit. Starke Natronlauge mit etwa 33% Ätznatrongehalt wurde zweckmäßig unter Zusatz von etwas Zucker im großen zunächst beim Spinnen dickerer Fäden (künstliches Roßhaar u. s. w., vgl. z. B. *D. R. P.* 186 766), dann aber auch für gewöhnliche Kunstseide (*D. R. P.* 186 387 und 190 217) angewendet. Mit Schwefelsäure können nur feine Fäden gesponnen werden, nicht auch dicke Einzelfäden; dagegen eignet sich Natronlauge sowohl für letztere wie auch für die feine Seide. Während Säuren aus der Kupferoxydammoniaklösung direkt Cellulosehydrat fällen, scheidet Alkalilauge Kupfernatroncellulose aus, die erst beim Waschen zu Kupfercellulose dissoziiert und erst durch Nachbehandlung mit Säuren in Cellulosehydrat umgewandelt wird. Beim Spinnen in Alkali ist daher stets ein nachträgliches Entkupfern mittels Säure erforderlich. Bisweilen wird erst, nachdem die Fäden bereits unter Spannung getrocknet und gezwirnt worden sind, der Fadenmasse das Kupfer durch Waschen mit etwa 2%iger Schwefelsäure entzogen, wodurch die Wiedergewinnung des Kupfers erleichtert und die ganze Fabrikation erheblich beschleunigt werden soll. Das so gewonnene

Cellulosehydrat scheint weniger stark hydrolytisch abgebaut und liefert Fäden von größerer Festigkeit als das direkt mit Säuren gefällte. Man ist daher später mehr und mehr zu der alkalischen Fällung übergegangen. Die Lauge wird in verschiedener Konzentration angewendet. J. VERMEESCH empfiehlt z. B. höchst *konz.* Kalilauge, *M. L. B.* im *D. R. P.* 186387 *konz.* Natronlauge von z. B. 40% Ätznatrongehalt. Im *D. R. P.* 186766 der VEREINIGTEN GLANZSTOFFABRIKEN, Elberfeld, wird Lauge von etwa 30% empfohlen. Im *D. R. P.* 169567 derselben Firma wird Säure- und Alkalibehandlung kombiniert, indem die zunächst mit Schwefelsäure gefällten Fäden in einem Oberbade von starker Natronlauge rotieren. Ähnlich verfährt LINKMEYER nach *F. P.* 350888. Dieses Verfahren soll auch für künstliches Roßhaar und ähnliche dickere Fäden brauchbar sein.

Als Zusätze zum Fällbade kommen außer dem schon genannten Glycerin noch Glucose, Saccharose oder Lactose in Betracht, die besonders in den alkalischen Fällbädern von vorzüglicher Wirkung sind (VEREINIGTE GLANZSTOFFABRIKEN, *D. R. P.* 208472). Nach dem *Zus. P. D. R. P.* 218419 sollen die koagulierten kupferhaltigen Fäden vor dem Trocknen durch ein Bad von Magnesium- oder Aluminiumsulfat od. dgl. geführt werden, um die letzten Alkalispuren unter Fällung des betreffenden Hydroxyds zu entfernen.

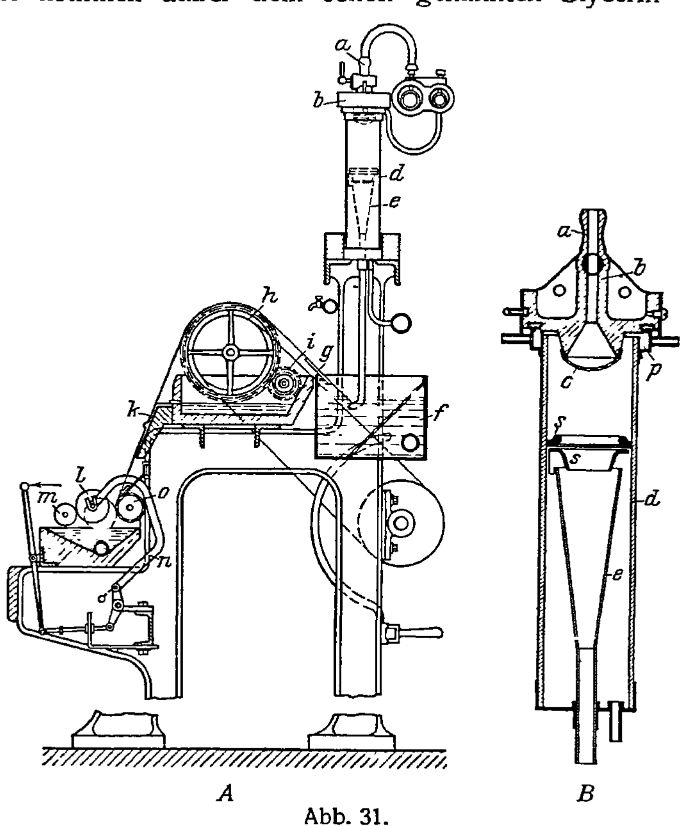


Abb. 31.
Streckspinnmaschine von J. P. BEMBERG A.-G., Barmen.

Heute wird Kupferoxydammoniakseide kaum noch in der gewöhnlichen Weise, d. h. ohne weitgehende Streckung des Fadens, gesponnen; vielmehr hat gerade bei dieser Kunstseidenart das sog. Streckspinnverfahren (s. o. S. 35) mit großem Erfolge Verwendung gefunden. Bei diesem wird die Spinnlösung senkrecht nach unten durch verhältnismäßig weite Düsenöffnungen (von etwa 0,5—1,0 *mm* Lochweite) in das in trichterförmiger Röhre ebenfalls nach unten strömende Fällbad gesponnen. Als Fällflüssigkeit dient leicht erwärmtes (30—40°), vorher gut entlüftetes Wasser, ev. mit ganz geringem Zusatz von etwas Säure oder auch Lauge, Zucker u. dgl. Die fällende Wirkung des Wassers auf die wässerige Spinnlösung beruht vor allem darauf, daß es dieser beträchtliche Mengen von Ammoniak sowie von Kupfersalz entzieht. Die Anreicherung von Ammoniak im Fällbade soll nicht über etwa 0,05% NH_3 hinausgehen, da sonst die fällende Wirkung schon wesentlich beeinträchtigt wird. Der entsprechend der weiten Düsenöffnung verhältnismäßig dicke Fadenstrahl wird durch das strömende Fällbad, dessen Geschwindigkeit infolge der zunehmenden Verengerung des Trichterrohres sich nach unten hin merklich vergrößert, zu einem äußerst feinen Faden ausgezogen.

FR. LEHNER hatte zuerst ein derartiges Strecken des Fadens angewendet, u. zw. bei Kollodiumseide (*D. R. P.* 58508). ED. THIELE hat das Verfahren speziell für Kupferoxydammoniakseide weiter ausgebaut (*D. R. P* 154507, 157157, 173628), und die Firma J. P. BEMBERG A.-G. in Barmen hat,

auf die THIELEschen Arbeiten aufbauend, das Streckspinnverfahren in jahrzehntelanger, mühevoller Arbeit zu hoher Vollendung geführt (vgl. *D R P* 220051 und 303047).

Die Abb. 31 (S. 55) zeigt die gemäß *D R P* 220051 für das Streckspinnverfahren benutzte Apparatur. Durch das Rohr *a* wird die Spinnlösung zu der im Düsenkopf *b* befestigten Spinndüse *c* geführt, aus welcher das Fadenbündel in den vom Fällbad durchströmten gläsernen Zylinder *d* und durch den Glastrichter *e* hindurch in das im Behälter *f* befindliche Spinnbad gelangt. Über das Führungsplättchen *g* und das gezahnte Förderrad *h* geht der Faden *k* dann weiter zur Aufwickelvorrichtung *l, m, n, o*. Bei dem in Abb. 31 *B* dargestellten Fallzylinder tritt das frische Fällbad durch ein seitliches Zuflußrohr in den Hohlring *p* ein, fließt über seinen inneren Rand in den Fallzylinder und weiter durch den Glastrichter *e* in den Auffangbehälter *f*, aus welchem es durch eine Pumpe wieder in den Fallzylinder zurückbefördert wird. Der zunächst nur oberflächlich koagulierte Faden wird auf dem Wege über das Führungsplättchen *g* oder in einer an dessen Stelle befindlichen Führungsrinne mit verdünnter Schwefelsäure nachfixiert. Über dem Glastrichter *e* befindet sich ein mit Gummi abgedichteter Doppelring *s s*, welcher die Bildung von Wirbeln in der Fällflüssigkeit und ein zu starkes Mitreißen des frischen Fällbades durch das umlaufende gebrauchte Bad verhindert.

Ähnliche Spinnapparate sind in *D R P* 408447 und 413790, Vorrichtungen zum Reinigen solcher Apparate in *D R. P* 408889 und 413791 beschrieben.

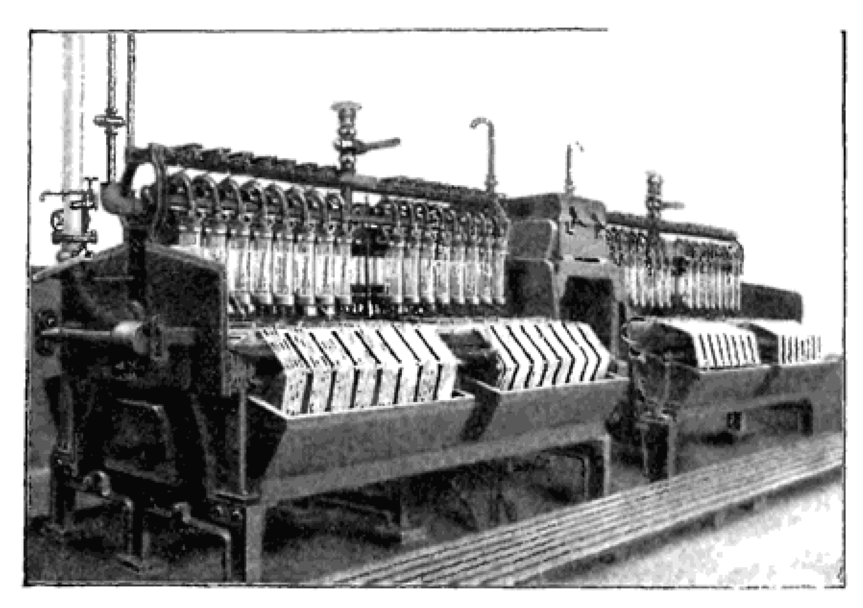


Abb. 32. Kupferseidestreckspinnmaschine OSKAR KOHORN & Co., Chemnitz.

Die Ansicht einer modernen Kupferseidestreckspinnmaschine der Firma OSKAR KOHORN & Co., Chemnitz, zeigt Abb. 32.

Die auf den Spulen befindliche Seide wird nun zwecks vollkommener Entfernung des Kupfers in der Regel noch einer gründlichen **Absäuerung** mit verdünnter Mineralsäure (meist etwa 40—50° warme 1%ige Salzsäure) unterworfen, u. zw. im Gegenstrom, d. h. die Spulen werden zunächst mit kupferhaltiger und zuletzt erst mit reiner Säure berieselt.

Nach dem Absäuern wird die Seide dann auf den Spulen gründlich gewaschen und sodann getrocknet, wobei der sich zusammenziehende Faden durch den Widerstand der zylindrischen Spule eine sehr gleichmäßige Spannung erhält. Je nach der Dicke des Fadens und der auf den Spulen befindlichen Schicht dauert der Trockenprozeß 12—18 h. Vor dem Abspulen wird die Seide noch einige Stunden in eine Kammer gebracht, deren Luft nahezu mit Feuchtigkeit gesättigt ist, weil die zu trockenen Fäden sich schwieriger abarbeiten lassen. Von größter Wichtigkeit für das Abspulen ist es auch, daß die Luft im Spulsaal stets einen genügenden Feuchtigkeitsgehalt besitzt.

Von größter Bedeutung für die Rentabilität des Verfahrens ist die **Rückgewinnung des Kupfers** und vor allem des wertvollen **Ammoniaks**. Letzteres wird bei der Verwendung schwefelsaurer Fällbäder aus diesen und den Waschwässern

ausschließlich als Ammonsulfat zurückgewonnen durch Konzentrieren in Bleipfannen. Bei alkalischen Fällbädern entweicht das Ammoniak zum größten Teil gasförmig, der Rest wird durch Erwärmen der verbrauchten Bäder ausgetrieben. Das Gas wird sorgfältig abgesaugt und, ebenso wie das bei Entlüftung der Spinnlösung abgesaugte, in Wasser aufgefangen, so daß es direkt wieder in den Prozeß zurückgeführt werden kann. Allzu verdunnte Ammoniak- bzw. Ammoniumsulfatlosungen, wie sie beim Streckspinnverfahren und beim Absäuern (Entkupfern) der Spulen anfallen, gab man bisher verloren. Die J P. BEMBERG A.-G. will auch aus so verdünnten Lösungen die verhältnismäßig geringen Ammoniakmengen noch mittels Magnesiumphosphats zurückgewinnen. Nach Angaben von W. SCHULZ (Die Kunstseide, 1926, S. 201) kann das Ammoniak im Fällbade so weit angereichert werden, daß eine wirtschaftliche Wiedergewinnung durch Abdestillieren möglich ist. Das Kupfer findet sich zum größten Teil in den von der sauren Nachbehandlung stammenden Abfallsäuren, aus welchen es durch Elektrolyse gewonnen wird, in der Regel allerdings in so dichter Form, daß es nicht direkt wieder verwendet, sondern verkauft wird. Schon DESPAISSIS hatte im *F. P.* 203 741 auf die elektrolytische Gewinnung des Kupfers hingewiesen. Auch Neutralisation der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen des Kupfers als Hydroxyd ist mehrfach durchgeführt worden. Das Hydroxyd wurde nach Auflosen in Schwefelsaure wieder in den Prozeß zurückgeführt. Andere Kupferrückgewinnungsmethoden sind heute meist wieder verlassen worden.

So wurde vielfach beim Saurespinnverfahren aus der verbrauchten Spinnflussigkeit das Kupfer durch metallisches Eisen in Form von Zementkupfer ausgeschieden und aus der kupferfreien schwefelsauren Losung sodann das Ammoniak durch Eindampfen als schwefelsaures Ammoniak gewonnen. Das *D. R. P.* 184 150 der SOCIETE GENERALE DE LA SOIE ARTIFICIELLE LINKMEYER benutzt die große Adsorptionsfahigkeit der Baumwolle fur Schwermetallsalze und entzieht den alkalischen Fallbadern das Kupfer durch eingelegte Cellulosefasern In ganz gleicher Weise sollen nach L CUNTZ (*F. P* 383 412) starkehaltige Substanzen benutzt werden konnen Auch das *D R. P* 235 476 der VEREINIGTEN GLANZSTOFFABRIKEN benutzt Starke und ahnliche Kolloide, die nach Austreiben des Ammoniaks den heißen Spinnflussigkeiten in geringer Menge zugesetzt werden sollen, um ein Zusammenballen und besseres Absetzen des reduzierten Kupferoxyduls bzw Kupfers zu bewirken Die Bildung des Kupferoxyduls geschieht nach *D R P.* 239 214 derselben Firma folgendermaßen: Das beim Spinnen frei werdende Ammoniak wird in einem Absorptionsturm von den kupferhaltigen Waschwassern unter Bildung von Kupferammonsulfat absorbiert. Diese Losung wird in einer Destillationskolonne einem Dampfstrom entgegengefuhrt, wodurch das Ammoniak ausgetrieben und das Kupfer als Kupferoxydul gefallt wird

3. Die Herstellung der Viscoseseide.

Als Viscose bezeichnet man die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Natriumcellulosexanthogensäure (d. i. des Dithiokohlensäure-natroncellulose-esters), welche nach der zuerst von GROSS, BEVAN und BEADLE aufgefundenen Reaktion durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natroncellulose entsteht.

Bei Einwirkung *konz* Natronlauge (mit mehr als 12% *NaOH*) auf Cellulose verbindet sich diese mit dem Alkali im Verhaltnis $(C_6H_{10}O_5)_2$ 2 *NaOH* zu Natroncellulose. Durch Wasser wird diese Verbindung wieder vollkommen gespalten in Cellulosehydrat und Atznatron, wahrend absoluter Alkohol nur 1 *Mol* Atznatron abspaltet und also eine Alkalicellulose zurucklaßt, deren Komponenten im Verhaltnis $(C_6H_{10}O_5)_2$ *NaOH* zueinander stehen

Wie bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumalkoholat nach der Gleichung. $C_2H_5 \cdot ONa + CS_2 = NaS \cdot CS\ OC_2H_5$ xanthogensaures Natrium entsteht, so bildet Natriumcellulose mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung $C_6H_9O_4 \cdot ONa + CS_2 = NaS \cdot CS \cdot OC_6H_9O_4$ das Natriumcellulosexanthogenat Bei der Herstellung von Viscose wird jedoch gewohnlich ein Überschuß von Lauge angewendet (u. zw. mindestens die doppelte Menge), da das Salz — wie auch die anderen Xanthogenate — in Alkali leichter loslich ist als in reinem Wasser. Es scheint sich hierbei 1 *Mol* Atznatron an den Cellulosekomplex anzulagern bzw mit ihm verbunden zu bleiben, so daß die Verbindung $NaS\text{-}CS \cdot O \cdot C_6H_9O_4 + (NaOH)$ entsteht Auch diese Formel entspricht aber insofern noch nicht genau dem tatsachlichen Verhaltnis, als der Cellulosekomplex in Wirklichkeit ja viel großer ist und die Viscose außerdem beim Stehen eine allmahliche Umwandlung erleidet, wobei (unter Abspaltung von $(SC \cdot SNa)$ nacheinander die Verbindungen $NaS \cdot CS \cdot O(C_6H_9O_4)_2$, $NaS \cdot CS \cdot O(C_6H_9O_4)_3$ und so fort entstehen, ein Vorgang, der auch eine stete Veranderung des Verhaltens der Losung bedingt und allgemein als Reifeprozeß der Viscose bezeichnet wird Trotz des ganz allmahlichen Fortschreitens dieser Umwandlung scheint doch die Isolierung einzelner Stufen moglich zu sein. Nach F BECKER ist die Bildung der C_{12}-Verbindung bei gewohnlicher Temperatur nach etwa 24h erreicht, die der C_{24}-Verbindung aber erst nach 6—7 Tagen Durch Erwarmen wird der Prozeß jedoch außerordentlich beschleunigt. Er ist im Zustand der Reife fortgeschritten bis zur Bildung der

C_{24}-Verbindung, dem zum Verspinnen günstigsten Stadium, weil die in Wasser bereits unlösliche und nur noch in überschüssigem Alkali lösliche C_{24}-Verbindung schon bei der Neutralisation mit schwachen Säuren ausgefällt wird und große Tendenz hat, sich unter Abscheidung von Cellulosehydrat zu zersetzen. Das Spinnen wird daher meist in diesem Zustande der völligen Reife vorgenommen. Stärkere Sauren wirken leicht zersetzend auf Viscose ein unter Rückbildung von Cellulosehydrat, ein Vorgang, welcher die Grundlage für den Spinnprozeß der Viscoseseide bildet. Schwache Säuren ebenso wie Salzlösungen und indifferente Mittel (Alkohol u. s. w.) lassen die Viscose koagulieren, ohne sie zu zersetzen. Hierbei bleiben die meisten in der Viscose enthaltenen Verunreinigungen gelöst, so daß man dieses Verhalten zur Reinigung der Viscose benutzen kann. Die Reinigungsverfahren sind aber umständlich, verteuern natürlich den Prozeß und wirken, wenigstens teilweise, auch ungünstig auf die Qualität des Fadens ein. Es wird infolgedessen bei der Herstellung von Viscoseseide durchwegs nur ungereinigte Viscose versponnen.

Durch Jodlösung wird das Natrium der Viscose abgespalten unter Bildung von Jodnatrium neben Cellulosedioxythiocarbonat nach der Formel:

$$CS\begin{matrix}\diagup O(C_6H_9O_4)n \\ \diagdown SNa\end{matrix} + \begin{matrix}(C_6H_9O_4)nO\diagdown \\ NaS\diagup\end{matrix}CS + J_2 = 2\,NaJ + CS\begin{matrix}\diagup O(C_6H_9O_4)n \\ \diagdown S \;--\end{matrix}\begin{matrix}(C_6H_9O_4)nO\diagdown \\ S\end{matrix}CS$$

Das hierbei beobachtete tatsächliche Verhältnis von $3 J_2 : 4 S_1$ deutet darauf hin, daß auch Natriumatome im Alkalicelluloserest in Reaktion treten.

Als Ausgangsmaterial kann für Viscoseseide außer Baumwolle auch Holzzellstoff (s. Bd. VI, 191) verwendet werden und wird heute tatsächlich auch fast ausschließlich verwendet. Die Untersuchung des Zellstoffs erstreckt sich auf die Bestimmung des Gehalts an α-Cellulose, Wasser, Asche, Holzgummi und Harz sowie Ermittlung der Kupferzahl nach SCHWALBE, um den Gehalt an Oxy- und Hydrocellulose festzustellen. Auch die mikroskopische Untersuchung, ev. in Verbindung mit Anfärbeversuchen, kann wertvolle Fingerzeige geben. Bei der relativen Reinheit des Materials, wie es die Zellstoffabriken heutzutage liefern, ist eine besondere Reinigung im Kunstseidebetrieb in der Regel nicht mehr erforderlich.

F. GIRARD empfiehlt im *F. P.* 483 897, aus dem zur Herstellung der Viscose dienenden Holzzellstoff die Harze durch geeignete Lösungsmittel, wie Alkohole, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen u. a., herauszulösen, zweckmäßig unter Zusatz von 5—10% wässeriger Formaldehydlösung, die das Zusammenkleben der Fasern verhindern und außerdem antiseptisch wirken soll.

Zur Herstellung der Viscose kann man Cellulose, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff gleichzeitig aufeinander einwirken lassen. In der Regel aber wird die Alkalicellulose zunächst allein für sich hergestellt und erst später mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion gebracht. Zur Erzeugung der Alkalicellulose behandelt man den Zellstoff entweder gleich mit der berechneten Menge Natronlauge oder zunächst mit einem Überschuß an Lauge, der dann wieder abgepreßt oder abgeschleudert wird.

Nach BECKER (l. c. S. 270) behandelt man z. B. 10 *kg* fein zerschnittenen oder zerrissenen Zellstoff in einem Kollergang mit 30 *kg* einer 17—18%igen Natronlauge, bis eine gleichmäßige, innige Mischung erzielt ist, und läßt die so bereitete Alkalicellulose 48—72^h lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen; oder man behandelt (nach der 2. Methode) 10 *kg* Zellstoff mit etwa 100 *kg* der Natronlauge in einem nach Art der WERNER-PFLEIDERERschen Mischapparate eingerichteten Zerfaserer, läßt 24^h stehen, preßt oder schleudert mittels hydraulischer Presse bzw. Zentrifuge bis auf das 3fache Gewicht des Zellstoffs ab und bewahrt dann die Masse noch 48^h in geschlossenen Gefäßen auf. Die Behandlung auf dem Kollergang soll, abgesehen davon, daß das nachträgliche Entfernen überschüssiger Lauge erspart wird, eine gleichmäßigere Alkalicellulose liefern. Die Masse bietet dabei jedoch der Luft ständig eine relativ große Oberfläche dar, was infolge der Kohlensäureeinwirkung nachteilig sein dürfte.

Heute erfolgt die Herstellung der Alkalicellulose ganz allgemein nach dem sog. Tauchverfahren. Die Zellstoffbogen, deren Format dem lichten Querschnitt der Behälter entsprechen muß, werden aufrecht in die aus Drahtgewebe oder gelochten Eisenblechen gefertigten Tauchkörbe eingesetzt und mit diesen in die Tauchwannen gebracht. Die 17—18%ige Tauchlauge wird dann von unten in die

Wanne eingelassen, damit die Luft zwischen den Bogen leicht entweichen kann. Man läßt die Lauge etwa 2^h einwirken. Dann wird sie aus der Wanne abgelassen, die Einsätze werden hochgehängt, damit die Lauge abtropfen kann, und sodann die mit Lauge vollgesaugten Bogen in der hydraulischen Presse ausgepreßt.

Sehr gut bewährt haben sich die Tauchpressen, das sind Apparate, in welchen sowohl das Tauchen als auch das Abpressen vorgenommen wird. Sie gestatten ein sehr gleichmäßiges und vor allem sehr reinliches Arbeiten, da der Zellstoff nicht mit der überschüssigen Lauge vollgesaugt transportiert werden muß. Abb. 33 zeigt im Vertikalschnitt eine solche Presse, wie sie im *D. R. P.* 270618 von der Firma LA SOIE ARTIFICIELLE beschrieben ist.

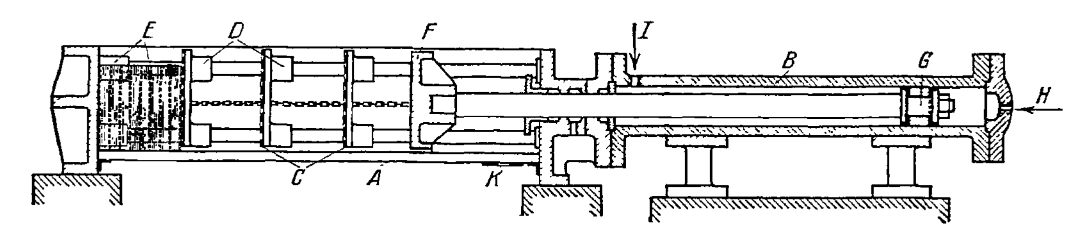


Abb. 33. Tauchpresse der Firma LA SOIE ARTIFICIELLE.

In der Tauchwanne *A* befinden sich die auf zylindrischen Leitschienen beweglichen Eisenplatten (Preßplatten) *C*, zwischen welchen die Zellstoffbogen zusammen mit zwischengeschobenen Eisenblechen eingesetzt werden (*E*). Die Wanne wird dann von unten mit Lauge gefüllt. Nach erfolgter etwa 2stündiger Einwirkung wird die überschüssige Lauge durch den Auslauf *K* am Boden der Wanne abgelassen und die Presse in Gang gesetzt, bis die Preßplatten *C* und der Preßtisch *F* an die Distanzstücke *D* anstoßen. Zum Ein- bzw. Auslassen des zum Bewegen des Preßstempels *G* erforderlichen Wassers dienen die Öffnungen *H* und *I*.

Im Prinzip Ähnliches verfolgt F. KEMPTER mit seinem im *D. R. P.* 406333 beschriebenen, in der Technik aber kaum verwendeten Apparate.

In Abb. 34 ist eine Ausführung einer modernen Tauchpresse der Firma M. HÄUSSER, Neustadt a. d. Haardt, dargestellt.

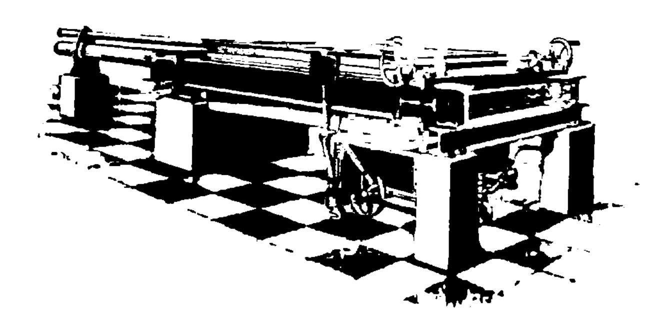


Abb. 34. Tauchpresse von M. HÄUSSER, Neustadt a. d. Haardt.

Nach dem Abpressen wird die Alkalicellulose, deren Gewicht etwa das 3fache des angewandten Zellstoffs beträgt, in geschlossenen Zerfaserern (WERNER-PFLEIDERER) zu lockerer, krümeliger Masse zermahlen, die ein Litergewicht von ungefähr 200 *g* haben soll. In diesem Zustande wird die Alkalicellulose der Vorreife unterworfen, indem sie in verschlossenen Eisenblechbüchsen 2–3 Tage bei 20–25° ruhig stehenbleibt. Das Alkali bewirkt hierbei eine Art Depolymerisation des Cellulosemoleküls. Je länger die Einwirkung dauert und je höher die Temperatur bei der Vorreife ist, umso niedriger ist – gleiche Konzentration vorausgesetzt – die Viscosität der aus der Alkalicellulose hergestellten Viscoselösung, so daß man in der Vorreife ein Mittel hat, den Prozeß auf eine bestimmte gewünschte Viscosität einzustellen.

Die bei der Alkalicelluloseherstellung anfallenden Ablaugen können zum geringen Teil bei frischen Ansatzen wieder mitverwendet werden, u. zw. in solcher Menge, daß der Hemicellulosegehalt der Lauge nicht über 0,7–0,8% steigt. Für die Hauptmenge der Ablaugen fehlt es noch an einem wirklich guten Verwertungsverfahren, es sei denn, man verwendet sie in der Seifenfabrikation. Die Dialyse der Abfallauge gegen Wasser oder reine Natronlauge, wie F. KUTTNER sie im *D. R. P.*

287 092 beschreibt, hat anscheinend in verschiedenen Betrieben mit Erfolg Verwendung gefunden, u. zw. speziell in der Modifikation von L. CERINI (*Ital. P.* 245 816 [19. 6]) mit den von der Firma MATHER & PLATT, LTD., PARK WORKS, Manchester, gebauten Apparaten.

Andere Vorschläge zur Verwertung dieser Laugen sind z. B. in *D. R. P.* 252 170, 355 836, 381 798 und 406 497 angegeben.

Die Sulfidierung, d. i. die Behandlung der Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff zwecks Überführung in das Xanthogenat, kann in liegenden, sich um eine horizontale Achse drehenden Zylindergefäßen vorgenommen werden. Früher verwendete man auch hier WERNER-PFLEIDERERsche Mischapparate mit 2 Rührflügeln und gut schließendem Deckel, die mit Doppelmantel zur Kühlung oder ev. Erwärmung versehen und direkt mit Leitungen für Wasser, Lauge und Schwefelkohlenstoff verbunden waren. Die Apparate, die im Innern vernickelt bzw. mit Nickelplatten ausgekleidet waren, wurden von der Viscose so gut wie gar nicht angegriffen, waren aber natürlich sehr teuer. Heute verwendet man allgemein zylindrische oder meist im Querschnitt sechseckige, um ihre horizontale Achse rotierende Eisentrommeln (Baratten). Abb. 35 zeigt eine derartige Sulfidiertrommel, wie sie von der Firma HERMINGHAUS & Co. im *D. R. P.* 375 712 beschrieben wird.

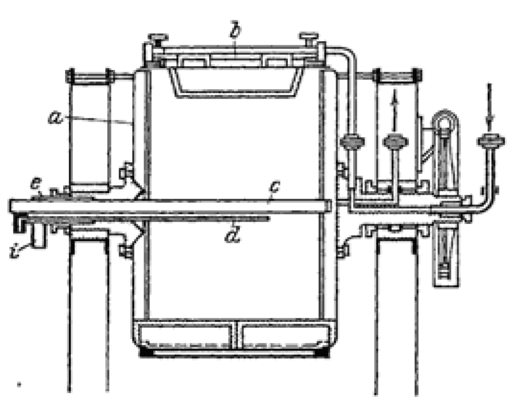
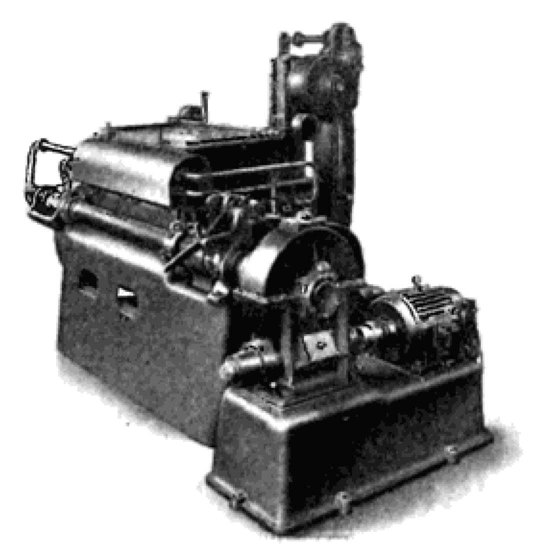


Abb. 35. Sulfidiertrommel von HERMINGHAUS & Co., Elberfeld.

Die Mischtrommel *a* ist mit Deckel *b* versehen. Durch Stopfbüchse *e* ist die Schwefelkohlenstoffleitung *d*, der Anschlußstutzen *i* für die nach der Vakuumpumpe führende Leitung sowie ein Zuleitungsrohr *c* für indifferentes zur Durchlüftung des Behälters geeignetes Gas (Stickstoff, Kohlensäure) hindurchgeführt. Die sehr leichte Entzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffs verlangt natürlich besondere Vorsichtsmaßregeln gegen Feuergefahr. Die Sulfidierung wird zweckmäßig in einem ganz isoliert stehenden Gebäude vorgenommen. Zur Beleuchtung dienen nur elektrische Glühlampen mit doppelten Glasglocken. Elektromotoren, Dampfheizungen u. s. w. dürfen sich nicht in dem Sulfidierraum befinden.


Abb. 36. Viscose-Kneter von WERNER & PFLEIDERER, Cannstatt-Stuttgart.

Mancherlei Nachteile des Sulfidierens in der rotierenden Trommel und der Durchführung von Sulfidierung und Auflösung in getrennten Apparaten werden beim Arbeiten mit den Universal-Viscose-Zerfaserern der Firma WERNER & PFLEIDERER, Cannstatt-Stuttgart, vermieden, von welchen Abb. 36 ein Modell neuester Ausführung zeigt.

Für jedes *Mol.* $C_6H_{10}O_5$ verlangt die Theorie eigentlich 2 $NaOH$ und 1 CS_2 oder, den Molekulargewichten entsprechend, auf je 165 Tl. trockene Cellulose 80 Tl. festes Ätznatron und 76 Tl. Schwefelkohlenstoff. Tatsächlich hat man früher auch mit solchen Mengen gearbeitet.

Nach BELTZER (*Kunststoffe* 1912, 45) wurde die Sulfidierung beispielsweise folgendermaßen ausgeführt: 300 *kg* Alkalicellulose (entsprechend 100 *kg* trockener Cellulose) wurden in einer innen mit Nickel ausgestatteten Knetmaschine mit 60 *kg* Schwefelkohlenstoff behandelt, der mittels Kohlensäure aus einem Meßbehälter in den Sulfidierungsapparat gedrückt war. Der Prozeß dauerte etwa

$3^1/_2{}^h$, bis die Masse eine dunkelorangegelbe Farbe angenommen hatte. Gegen Ende der Operation wurden noch etwa 350 *kg* 15%ige Lauge unter die Masse gemischt, die dann in den Reifekessel übergeführt und dort noch mit Wasser versetzt wurde bis zum gewünschten Verdünnungsgrade.

Heute arbeitet man wesentlich anders. Vor allem hat die Erfahrung gelehrt, daß man mit viel weniger Schwefelkohlenstoff auskommen kann, indem man schon mit etwa 25% CS_2 (auf Cellulose berechnet) ein leicht lösliches Produkt erhält, obwohl dabei auch noch ein Teil des Schwefelkohlenstoffs vom überschüssigen Ätznatron unter Thiocarbonatbildung verbraucht wird. Man wendet in der Praxis 30–40% CS_2 (auf Cellulose berechnet) an und sulfidiert 2–3^h. Die einmal erprobte Färbung der Masse dient als Anhaltspunkt für die Beendigung des Prozesses, obwohl die Farbe nichts mit der Xanthogenatbildung zu tun hat, sondern von dem nebenher gebildeten Natriumtrithiocarbonat herrührt. Gewöhnlich wird die einmal ausprobierte Sulfidierzeit genau eingehalten. Die Temperatur steigt während der Sulfidierung etwa von 20° auf 26°. Keinesfalls soll sie 30° überschreiten, was durch Kühlung geregelt wird. Die fertig sulfidierte krümelige Masse, die nicht sehr klebrig sein soll, wird nun in besonderen Lösegefäßen (geschlossenen, stehenden Kesseln mit Rührwerk) mit verdünnter Natronlauge zur Auflösung gebracht, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Um eine möglichst vollkommene und gleichmäßige Lösung zu erzielen, pumpen manche Firmen die noch *konz.* Viscose durch sog. Zerreiber, wie die Maschinenfabrik A. NEIDIG in Mannheim sie herstellt. Diese sind im Innern mit mehreren abwechselnd rotierend und stillstehend angeordneten Mahlscheiben versehen, welche stufenweise abgesetzte, verschieden große Lochungen besitzen. Aus diesen gelangt die Viscose in die Nachlösekessel, in welchen die endgültige Verdünnung stattfindet. Die fertige Spinnlösung soll etwa 7–8% Cellulose und 8% Ätznatron enthalten. Der nach sorgfältigem Filtrieren sodann folgende Reifeprozeß (s. u.) kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden. Höhere Temperaturen (bis 90°) wenden die VEREINIGTEN KUNSTSEIDEFABRIKEN, Frankfurt a. M., nach *D. R. P.* 183 623 an; doch ist dies nicht zu empfehlen. Die Viscose wird darauf, sofern nicht aus den Reifekesseln direkt versponnen wird, in die Spinnkessel übergeführt, in welchen sie zwecks Entlüftung noch einige Zeit unter Vakuum stehen bleibt und aus denen sie dann durch Pumpen oder komprimierte Luft, zweckmäßig unter nochmaliger Filtration, den Spinnmaschinen zugeführt wird.

Neben dem Natriumcellulosexanthogenat bilden sich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf überschüssiges Ätznatron wie auch durch Spaltung von Xanthogensäure verschiedene Nebenprodukte (Sulfide, Polysulfide, Thiocarbonate), welche die Verunreinigungen der Rohviscose bilden und ihr zum Teil die mehr oder weniger intensive rotgelbe Farbe verleihen. Von einer Reinigung der Viscose vor dem Verspinnen wird, wie oben bereits erwähnt, allgemein abgesehen, da man mit den verschiedenen Reinigungsverfahren keinen sonderlichen Erfolg erzielen konnte.

Die SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE LA VISCOSE entfernt nach *D. R. P.* 163 661 Luft und Schwefelkohlenstoff aus der Viscose, indem sie diese mit Vakuum in dünner Schicht über einen innerhalb des Behälters sich drehenden Kegel fließen und dabei gleichzeitig durch Spatel bearbeiten läßt. Dieselbe Firma behandelt nach *D. R. P.* 187 369 die durch Erwärmen von roher Viscoselösung (bis auf 50°) gewonnene wasserunlösliche Viscose zwecks Reinigung mit wässerigen Salzlösungen und löst sie nach dem Auswaschen wieder in Alkalilauge auf. Nach dem *D. R. P.* 209 161 der CONTINENTALEN VISCOSE-COMPAGNIE wird die Rohviscose durch eingeleitete Kohlensäure ausgeschieden, ausgewaschen und dann wieder in Alkalilauge aufgelöst. Ein Reinigungsverfahren mittels schwefliger Säure oder Bisulfit beschreibt die J. P. BEMBERG A.-G. im *D. R. P.* 197 086. F. BECKER unterwirft nach *D. R. P.* 234 861 die Rohviscose zur Reinigung der Dialyse gegen Wasser oder Alkalilauge.

Als Fällmittel (Spinnbäder) für die stark alkalische Viscoselösung kommen in erster Linie verdünnte Säuren und Salzlösungen in Betracht, der Billigkeit wegen also vor allem Schwefelsäure und Sulfate. Zuerst verwendete CH. H. STEARN nach *D. R. P.* 108 511 Ammonsalzlösungen, besonders solche von Ammoniumchlorid. Geeigneter erwiesen sich die von KOPPE und MÜLLER zuerst verwendeten sauren Salzlösungen (*D. R. P.* 187 947, „MÜLLER-Patent"). Eine Verbesserung dieses Verfahrens beruht auf der von V. HOTTENROTH sowie von den VEREINIGTEN GLANZSTOFF-FABRIKEN ungefähr gleichzeitig, aber unabhängig voneinander gemachten Beobachtung, daß man ein wesentlich leichteres Arbeiten und eine erhebliche Verbesserung des Seidenfadens erzielt, wenn man dafür sorgt, daß stets ein Überschuß an neutralem Sulfat in dem Spinnbad vorhanden ist, die Acidität des Bades also immer unter der dem normalen Bisulfat entsprechenden bleibt (vgl. *D. R. P.* 287 955, das sog. „MÜLLER-II-Patent"). Ein Zusatz von Glucose zum Spinnbade wirkt vorteilhaft. Auch verdünnte Schwefelsäure allein mit Glucose ist verwendbar, wobei sich aber natürlich während des Spinnens durch das Alkali der Viscose etwas Bisulfat bildet; die Reife der Viscose muß dann aber auch entsprechend eingestellt werden. Dieses Spinnbad soll nach *D. R. P.* 260 479 durch Zusatz von Zinksalzen verbessert werden. *D. R. P.* 274 550 schützt die Verwendung einer mit Milch- oder Glykolsäure versetzten Lösung eines

Salzes derselben Säure, z. B. eine gesättigte Lösung von milchsaurem Natrium mit 15% Milchsäure. Ein solches Spinnbad soll sich besonders für das Zentrifugenspinnverfahren eignen. Nach den *F. P.* 467164 und 467165 der VEREINIGTEN GLANZSTOFF-FABRIKEN ist auch verdünnte Schwefelsäure allein gut verwendbar, wenn man die Viscose in weitgereiftem Zustande verspinnt und Temperatur und Badstrecke entsprechend wählt. Das *F. P.* 454061 zieht andere Säuren, besonders Salzsäure, der Schwefelsäure vor, wohl nur ein Notbehelf, da die Verwendung der Schwefelsäure bzw. Bisulfate durch Patente gesperrt ist. Ähnliches gilt von den alkalischen Fällbädern aus den Lösungen von Ammonsalzen neben anderen neutralen Salzen, welche das *F. P.* 458979 vorschlägt. Salz- und Säurekonzentration des Fällbades werden zweckmäßig so gewählt, daß der Faden zunächst noch aus koaguliertem, noch nicht zersetztem Xanthogenat besteht und erst allmählich durch die Weiterbehandlung in Cellulosehydrat übergeführt wird, z. B. indem man die Aufwickelspulen während des Spinnens in einem verdünnten Schwefelsäurebade, dem sog. „Oberbad", rotieren läßt.

Nach dem Spinnen werden die Spulen in fließendem Wasser säurefrei gewaschen, geseift, abgespult, gezwirnt, gehaspelt u. s. w., wie dies im allgemeinen Teil beschrieben ist.

Schwefel, welcher sich mehr oder weniger reichlich in der Viscoseseide abscheidet, wird durch Behandeln mit Natriumsulfidlösungen entfernt. Dieses Entschwefeln wird in Strangform unmittelbar vor der Bleiche ausgeführt. Die Stränge werden 20—30′ eingehängt in eine auf 60—70° erwärmte, etwa 1%ige Schwefelnatriumlösung und dann gut ausgewaschen. Nach dem *E. P.* 29711 (L. PH. WILSON, Coventry) können solche Lösungen regeneriert werden durch Erhitzen mit Alkali und einem organischen Reduktionsmittel, wie Glucose, Stärke, Dextrin u. dgl.

4. Herstellung der Celluloseacetatseide.

Das Ausgangsmaterial für diese Kunstseidenart bildet das Celluloseacetat oder die Acetylcellulose, d. i. ein Essigsäureester der Cellulose. Verwendet wird speziell acetonlösliches Cellulosetriacetat von der Art des im Handel befindlichen „Cellit", das wir im geschichtlichen Teil schon kennengelernt haben (s. o. S. 23). Über die Gewinnung dieser Celluloseester vgl. Acetylcellulosen, Bd. I, 126.

Die Acetylcellulose ist ein Analogon zum Cellulosenitrat. Wie dieses kann sie in die Luft oder in ein Fällbad, also nach dem Trocken- oder nach dem Naßspinnverfahren (s. o. S. 36), versponnen werden. Für ersteres macht ihre Löslichkeit in verschiedenen flüchtigen organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen sie geeignet, für letzteres ihre Unlöslichkeit in Wasser und vielen anderen Flüssigkeiten, in welchen die benutzten Lösungsmittel mehr oder weniger löslich sind. Anfänglich spann man direkt die essigsaure, primäre Acetatlösung in (ev. mit etwas Ammoniak versetztes) Wasser, also ohne das Acetat selbst erst zu isolieren, was naturgemäß eine erhebliche Ersparnis an Zeit und Arbeit bedeutet und im Prinzip als erstrebenswertes Ziel für ein brauchbares Naßspinnverfahren der Acetatseide anzusehen ist. Eine außerordentlich große Anzahl von Patenten (vgl. auch Bd. I, 134) befaßt sich mit diesem Problem. Allein die primären Lösungen zersetzen sich verhältnismäßig schnell. Es ist daher bis jetzt weder auf dem angegebenen Wege, noch überhaupt durch Einspinnen der rohen Acetylcelluloselösungen in Wasser oder wässerige Fällbäder (Salzlösungen u. s. w.), noch auch durch Verwendung von organischen, nicht wasserlöslichen Lösungsmitteln und Ausfällen mittels organischer Nichtlösungsmittel bis jetzt gelungen, das Naßspinnverfahren für Acetatseide erfolgreich in die Technik einzuführen. In wässerigen Fällbädern ist die Koagulation sehr ungleichmäßig, und die mit organischen Fällmitteln gesponnenen Fäden haben vor allem den Nachteil einer verhältnismäßig geringen Festigkeit. Die wenigen Fabriken, welche z. Z. Acetatseide fabrizieren, arbeiten daher nach dem Trocken-

spinnverfahren. Dieses wird im wesentlichen wie bei der Cellulosenitratseide durchgeführt (s. o. S. 50). Man verwendet ziemlich konzentrierte Lösungen mit einem Gehalt von 20—25% Acetylcellulose, einerseits um an Lösungsmittel zu sparen, andererseits um ein möglichst schnelles Erstarren des Fadens zu erzielen. Als Lösungsmittel für die Spinnlösung kommen in Betracht: Aceton, die verschiedenen Essigsäure- und Ameisensäureester sowie die von EICHENGRÜN aufgefundenen, lösend wirkenden Gemische von Nichtlösungsmitteln (z. B. Benzol-Alkohol), die meist in Mischung mit einem Lösungsmittel (z. B. Aceton) angewendet werden (vgl. *D. R. P.* 295764).

Abb. 37 zeigt eine Trockenspinnvorrichtung für Acetatseide, wie sie im *D. R. P.* 403 736 der SOC. POUR LA FABRICATION DE LA SOIE „RHODIASETA" in Paris beschrieben ist.

Abb. 37 *a* stellt die Vorderansicht, Abb. 37 *b* einen Schnitt durch die Mittellinie der geschlossenen Spinnzelle dar. Die Spinnlösung wird durch das in der Dichtung *9* drehbar gelagerte Rohr *10* zugeführt, geht durch Rohr *8* und Verteilungsleitung *7* zu den Düsen *7a*, aus welchen sie nach unten austritt und die Fäden *15* bildet, welchen auf ihrem Wege nach der Austrittsöffnung *12* der Zelle warme Luft, die auch durch Öffnung *12* eintritt und durch *21* austritt, entgegenströmt. Das aus derselben Öffnung austretende Fadenbündel *16* wird durch Rollvorrichtung *17* weitergeleitet. *13* ist ein zweiteiliges Bronzestück, in welches die Öffnung *12* eingebohrt ist. Die Öffnung kann ziemlich weit sein, weil es nicht die Düsenöffnung ist (die bei *7a* liegt), sondern die Austrittsöffnung des getrockneten Fadenbündels aus der Zelle. *1a* und *1b* sind Einzelteile der Wandung, aus welcher die zylindrische Zelle *1* besteht. *16* ist das aus der Zelle heraustretende Fadenbündel. *18* ist eine unter der Öffnung *12* befindliche Aufwickelvorrichtung, welche das Fadenbündel auffängt, falls es zwischen der Öffnung *12* und der Aufwickelrolle *17* abreißt. Die Zelle (*I*) ist hier zylindrisch ausgeführt (man baut sie neuerdings vorzugsweise auch rechteckig), der untere Teil (*II*) ist trichterförmig, damit die Fäden, wenn sie gerissen sind, auf seiner hochpolierten Innenfläche leicht hinabgleiten. Die Temperatur einer Zelle wird stets genau kontrolliert durch die an verschiedenen Stellen angebrachten Thermometer *6*. Zur Wärmeregulierung dient Doppelmantel *2* und *2a*, in den warmes Wasser durch die Leitungen *3* zugeführt und durch die Rohre *4* abgeleitet wird. Die äußeren Mantelwände sind noch mit wärmeisolierenden Belägen *5* versehen. Die Fadenbildung einer Düse und der erste Teil des Fadenlaufes kann durch das aufklappbare Schauglas *20* beobachtet werden. Zur Bedienung der Düsen und der Fadenführung im unteren Teil der Zelle werden die Klapptüren *19* bzw. *14* geöffnet.

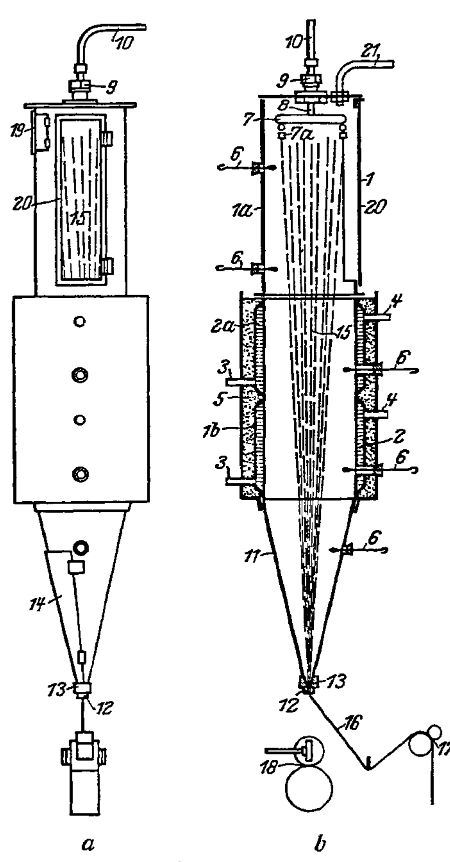


Abb. 37. Trockenspinnvorrichtung für Acetatseide der SOC. POUR LA FABRICATION DE LA SOIE „RHODIASETA".

Die Wahl möglichst niedrig siedender Lösungsmittel ist auch für ihre Rückgewinnung naturgemäß von Wichtigkeit, die, ähnlich wie bei der Kollodiumseide, für die wirtschaftliche Durchführung der Acetatseidefabrikation von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es stehen für die Rückgewinnung verschiedene Methoden zur Verfügung: Kondensation durch Abkühlung, Berieselungsverfahren, Ausfrierverfahren und vor allem die in den letzten Jahren mit großem Erfolge eingeführte Absorption mittels aktiver Kohle (s. o.) oder kolloidaler Kieselsäure („Silikagel"; s. o.). Es werden unschwer 85—90% und mehr der angewandten Lösungsmittelmenge zurückgewonnen.

Die textiltechnische Weiterverarbeitung des Acetatseidefadens entspricht im Prinzip der der anderen Kunstseidefäden. Bemerkenswert ist, daß die trocken gesponnene Acetatseide im Gegensatz zu allen anderen Kunstseidearten nach dem Spinnen weder eines Auswaschens noch sonstiger chemischer Nachbehandlung (entsprechend dem Denitrieren, Entschwefeln, Absäuern u. s. w. bei den anderen Kunstseiden) bedarf. Dies hängt damit zusammen, daß die Acetatseide die einzige

Kunstseide ist, welche nicht aus regenerierter Cellulose besteht, sondern aus dem als Ausgangsmaterial dienenden unveränderten Celluloseester. Betreffs des ebenfalls hiermit zusammenhängenden anormalen Anfärbevermögens vgl. Bd. I, 136, und Bd. V, 62.

5. Kunstseide aus anderen Celluloseverbindungen.

Die vorstehend beschriebenen 4 Kunstseideverfahren sind, wie eingangs bereits bemerkt, die einzigen, die bis jetzt zu industrieller Bedeutung gelangt sind. Ganz abgesehen von dem wissenschaftlichen und technischen Interesse neuer Verfahren und der stets damit verknüpften Hoffnung, vielleicht ein besseres Produkt zu erzielen, führte auch schon die weitgehende patentrechtliche Absperrung der genannten Verfahren dazu, nach anderen Mitteln und Wegen zur Kunstseideerzeugung zu suchen. Die zahlreichen Versuche, die zu diesem Zwecke unternommen wurden und noch unternommen werden, kann man in 2 Hauptgruppen trennen, deren erste ebenfalls von Cellulose oder Celluloseestern ausgeht, während bei der zweiten Gruppe die verschiedensten anderen Ausgangsmaterialien Verwendung fanden (s. u. Abschnitt 6). Die Versuche haben alle bis jetzt zu keinem praktischen Erfolge geführt, weshalb kurze Hinweise an dieser Stelle genügen.

Die schon seit langem bekannte Löslichkeit der Cellulose in Zinksalzlösungen, besonders in Zinkchlorid, benutzten schon WYNNE und POWELL (*E. P.* 16805) und später DREAPER und TOMPKINS (*D. R. P.* 113786), TOMPKINS und CROMBIE (*E. P.* 28712) sowie WERNER (*E. P.* 1850) zur Erzeugung künstlicher Cellulosefäden, die aber nur zur Herstellung von Glühlampenfäden Verwendung finden konnten. BRONNERT fand, daß man mit vorher stark mercerisierter Cellulose viel konzentriertere Lösungen in Chlorzink erhalten kann (*D. R. P.* 118836 und *Zus. P.* 118837). Diese Verfahren sind aber alle nicht geeignet zur Erzeugung künstlicher Seide, weil Zinkchloridlösung stark abbauend auf das Cellulosemolekül einwirkt, so daß diese Lösungen nur Fäden von geringer Festigkeit liefern.

Noch stärker wirken bekanntlich Säuren auf die Cellulose ein; infolgedessen sind die Lösungen von Cellulose in *konz.* Schwefelsäure (R. LANGHANS, *D. R. P.* 72572) oder in Gemischen von Schwefelsäure und Phosphorsäure (R. LANGHANS, *D. R. P.* 82857) oder Eisessig und Phosphorsäure (K. HOFMANN, *D. R. P.* 227198) oder endlich in höchst *konz.* Chlorwasserstoffsäure (R. WILLSTÄTTER, *D. R. P.* 273800) für Kunstseidezwecke ungeeignet. Noch weniger dürfte die im *D. R. P.* 155745 der VEREINIGTEN KUNSTSEIDEFABRIKEN, Frankfurt a. M., vorgeschlagene Lösung von Cellulose in Alkalilauge jemals praktische Verwendung gefunden haben, da höchstens Produkte weitgehender Zersetzung der Cellulose, nicht aber Cellulose selbst bzw. Cellulosehydrat sich in Alkalilauge lösen.

Nicht ganz so aussichtslos ist die Verwendung von Celluloseäthern für Kunstseidenzwecke, wenn auch einstweilen noch der hohe Herstellungspreis ihre praktische Anwendung verbietet.

Als Äther bezeichnet man bekanntlich Oxyde von Alkoholradikalen bzw. Anhydride von Alkoholen, die aus 2 Alkoholmolekülen durch Austritt von Wasser entstehen. Ist der eine Alkohol die Cellulose, der andere ein Alkylalkohol, so erhält man Cellulosealkyläther, z. B. mit Äthylalkohol nach der Formel $C_6H_9O_4 \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH = C_6H_9O_4 \cdot OC_2H_5 + H_2O$ den Cellulosemonoäthyläther. Entsprechend den auf jedes Cellulosemolekül $C_6H_{10}O_5$ entfallenden 3 reaktionsfähigen Hydroxylgruppen sind Mono-, Di- und Triäther möglich. Es sind auch tatsächlich solche verschiedene Alkylierungsstufen bekannt, die sich vor allem durch verschiedene Löslichkeitseigenschaften voneinander unterscheiden.

Wie bei den bekannten organischen Äthern erfolgt auch die Darstellung der Celluloseäther entweder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholat (hier also auf Natroncellulose) oder durch Behandeln des Alkohols (d. i. der Cellulose) mit Alkylsulfat bei Gegenwart von Alkali.

L. LILIENFELD war einer der ersten, die dieses Spezialgebiet bearbeitet haben; von ihm stammt vor allem auch die Gewinnung der Celluloseäther mittels Alkylsulfats (vgl. *Ö. P.* 78217 [1912]). Die Herstellung von Celluloseäthern mit Hilfe von Halogenalkyl ist z. B. im *D. R. P.* 322586, *Bayer*, beschrieben (vgl. die diesbezüglichen Angaben Bd. I, 751 ff.).

In ganz analoger Weise erhält man aus Natroncellulose und Benzylchlorid den Benzyläther der Cellulose, Benzylcellulose, ein nicht hygroskopisches, grießförmiges, gelblichweißes Pulver, das in Wasser unlöslich, hingegen in vielen organischen Lösungsmitteln und besonders in Lösungsmittelgemischen leicht löslich ist. Anscheinend handelt es sich hierbei um eine Tetrabenzylcellulose (M. GOMBERG und C. C. BUEHLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 43, 1904 [1921]). Das Produkt wird von

der *I. G.* unter der Bezeichnung „BZ-Cellulose" neben der als „AT-Cellulose" (Bd. I, 751) bezeichneten Äthylcellulose auf den Markt gebracht und vor allem zur Herstellung elastischer, mechanisch sehr widerstandsfähiger alkali- und säurefester Lackschichten empfohlen und dürfte sich wahrscheinlich für Kunstseidefäden mindestens ebensogut eignen wie andere Celluloseäther.

Für Kunstseide kommen nur die höheren Alkylierungsstufen in Betracht, da nur diese in Wasser vollkommen unlöslich sind. Als echte Äther sind sie nicht verseifbar, daher beständig gegen Alkalien wie gegen Säuren (u. zw. auch in der Wärme), eine Eigenschaft, die (neben der leichten Löslichkeit in sehr vielen organischen Lösungsmitteln und der dadurch bedingten Verspinnbarkeit nach dem Trockenspinnverfahren wie auch nach dem Naßspinnverfahren) gerade für die Kunstseidefabrikation höchst willkommen wäre. Es bleibt zunächst abzuwarten, ob die Versuche, die z. Z. noch im Gange sind, zur Überwindung der Schwierigkeiten führen werden, welche einstweilen noch der Verwendung der Celluloseäther im Wege stehen.

Vgl. hierzu auch noch *D. R. P.* 408 342, 342 097, 352 191, 352 192.

6. Kunstseide aus anderen Stoffen.

Nicht minder zahlreich sind die Versuche, Kunstseidefäden nicht aus Cellulose bzw. Cellulosederivaten, sondern aus verschiedenen anderen Materialien herzustellen. Die Tatsache, daß die der Cellulosekunstseide noch anhaftenden Mängel bis zu gewissem Grade mit dem substantiellen Unterschiede zwischen Celluloseseide und Naturseide verknüpft sind, legte den Gedanken nahe, als Ausgangsmaterial für künstliche Seide solche Substanzen zu verwenden, die ihrer chemischen Natur nach dem Erzeugnis der Seidenraupe mehr oder weniger nahe stehen.

Unter dem Namen Vanduraseide brachte eine englische Gesellschaft ein nach dem Verfahren von CH. MILLAR (*D. R. P.* 88 225) aus Gelatine hergestelltes Produkt in den Handel, das aber in Ermanglung jeglicher Wasserbeständigkeit sich nicht auf dem Markt behaupten konnte. Auch BERNSTEIN (*A. P.* 712 756 und 798 868) verwendete Gelatine, die er in dem beim Abkochen von Rohseide erhaltenen Bastseifenbade löste. Albumin, Fibrin und andere Proteinstoffe schlägt MILLAR im *E. P.* 6700 vor. Ein besonders präpariertes Ossein versuchten HELBRONNER und VALLÉE für künstliche Fäden zu verwenden (*D. R. P.* 197 250 und 202 265). Eine lange und mühevolle, aber erfolglose Arbeit widmete F. TODTENHAUPT der Herstellung von Kunstseide aus Casein (*D. R. P.* 170 051, 178 985, 182 574, 183 317, 203 820; *F. P.* 356 405). Es war ihm auch gelungen, eine Gesellschaft, die DEUTSCHE KUNSTSEIDENFABRIK G. M. B. H., Harburg, zu gründen, die aber nur kurze Zeit bestand. Ebenfalls Casein benutzten CHATELINEAU und FLEURY (*F. P.* 354 942), sowie TIMPE (*F. P.* 356 508), u. zw. erstere Casein in Mischung mit Phenolen, letzterer alkalische Aceton-Casein-Lösung. Schließlich sind noch Versuche zu erwähnen, welche die Substanz der natürlichen Seide, sei es in Form reinen Fibroins oder in Form von Seideabfällen, benutzten. Hierher gehören die Verfahren von MILLAR (*D. R. P.* 93795, FOLLET und DITZLER (*D. R. P.* 211 871, 210 280) und der SOCIÉTÉ SERRET (*F. P.* 354 336). Die Hoffnung, aus den Lösungen der Seidensubstanz einen der Naturseide gleichenden oder ihr wenigstens annähernd gleichen Faden zu erhalten, erwies sich aber als trügerisch. Die Substanz befindet sich in der künstlich hergestellten Lösung offenbar nicht in dem gleichen Kolloidalzustande wie im Naturprodukt, ganz abgesehen von Zersetzungen, die sie beim Auflösungsprozeß erleidet. Allen diesen Produkten fehlte daher in erster Linie die Festigkeit. Diese ließ sich nur erzielen, wenn man den Drüseninhalt spinnreifer Seidenraupen direkt verarbeitete, ein Verfahren, das man in China schon in ältesten Zeiten (z. B. zur Herstellung von Angelschnüren) anwendete und das auch vor nicht langer Zeit noch hier und da (z. B. in Spanien) ausgeübt wurde.

Eigenschaften der Kunstseide. Beim Vergleich der Kunstseide mit der Naturseide fällt zunächst der hohe Glanz der ersteren auf, welcher den der Naturseide an Stärke weit übertreffen kann. Allerdings ist es meist nicht ganz der der Maulbeerseide eigentümliche zarte „Seidenglanz", den die Kunstseide zeigt, vielmehr neigt er in Charakter mehr nach dem „Glasglanz" hin. Doch kann der Glanz sehr variieren, sowohl zwischen den verschiedenen Kunstseidearten als auch bei derselben Art je nach der Arbeitsweise bei der Herstellung. Man hat es mit der Zeit gelernt, auch den Glanz den Wünschen der Abnehmer in weitgehendem Maße anzupassen, und es wird heute vielfach ein gedämpfter Glanz bevorzugt, der dem der Naturseide nahekommt. Die Stärke des Glanzes kann auf optischem Wege, z. B. mit dem von der Firma GOERZ, Berlin, in den Handel gebrachten Glanzmesser, bestimmt werden (vgl. hierzu: Faserstoffe und Spinnpflanzen, 1922, S. 1, 35 und 87).

Die Farbe der gebleichten Kunstseide ist ein mehr oder weniger blaustichiges oder gelbstichiges Weiß. Wie der Glanz, so kann auch die Farbe (u. zw. auch bei den nach demselben Verfahren hergestellten Kunstseiden) innerhalb weiter Grenzen schwanken.

Interessant ist das optische Verhalten der verschiedenen Kunstseidearten. Ebenso wie die Naturseide sind sie alle doppelbrechend. Zwischen gekreuzten Nikols zeigt vor allem die Kollodiumseide, in etwas geringerem Grade auch die Viscoseseide, prächtige Interferenzfarben. Kupferoxydammoniakseide erscheint hingegen nur in matter, meist einheitlicher bräunlich oranger Farbe. Bei Acetatseide ist höchstens eine schwache Aufhellung des Gesichtsfeldes wahrnehmbar. Die Acetatseide ist auch dadurch leicht von den anderen Kunstseiden zu unterscheiden, daß bei ihr die Lichtbrechung in der Achsenrichtung des Fadens kleiner als in den senkrechten Gegenstellungen ist, während die anderen Seiden sich umgekehrt verhalten. Die Verhältnisse sind besonders von A. HERZOG studiert und in seinen Büchern „Über die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden" und „Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide" beschrieben worden. Für die mittlere Lichtbrechung verschiedener Faserarten gibt er folgende Brechungsexponenten an: Naturseide 1,567; Baumwolle 1,557; Gelatineseide 1,540; Kollodiumseide 1,532; Viscoseseide 1,536; Kupferseide 1,538; Acetatseide 1,477. Im Ultramikroskop zeigen die Kunstseiden, im Gegensatz zu der Parallelstruktur der Naturseide, eine mehr oder weniger starke Netzstruktur, die besonders bei der Kupferseide sehr auffallend und lichtstark ist und auch bei Viscoseseide noch ziemlich stark hervortritt, hingegen bei Kollodium- und Acetatseide nur schwach ist.

Der Griff der Kunstseide hängt von der Dicke und Zahl der Einzelfäden, welche zu einem Hauptfaden zusammengezwirnt sind, sowie von dem Grade der Zwirnung und schließlich noch in hohem Maße von der Art der Nachbehandlung ab. Je feiner und relativ zahlreicher die Einzelfädchen sind und je weniger Drehungen auf eine bestimmte Fadenlänge kommen, umso weicher ist, das gleiche Material vorausgesetzt, der Griff; daher die außerordentliche Weichheit der aus sehr vielen sehr feinen Fädchen bestehenden und ganz schwach gezwirnten Produkte. Auch der eigentümliche „krachende" Griff der echten Seide läßt sich in hohem Grade der Kunstseide erteilen, u. zw. am besten durch die gleiche Behandlungsweise: Seifen und Absäuern mit verdünnter Essigsäure, ev. noch Chevillieren (s. o.).

Die Dicke des Einzelfadens der Kunstseide schwankt innerhalb weiter Grenzen, etwa zwischen 10 μ und 40 μ. Die feinsten Fäden übertreffen also die Feinheit der Naturseide, deren Kokonfaden aus 2 zusammengeklebten Einzelfäden von je etwa 15 μ Dicke besteht. Da der Gewichtsunterschied gleichlanger Fäden (bei gleichem *spez. Gew.*) stets lediglich von der Dicke der Fäden abhängt, so bildet das Gewicht einer bestimmten Fadenlänge ein direktes Maß für den Feinheitsgrad des Fadens. Man nimmt als Maßstab das Gewicht eines Fadens von 10 000 (in der Praxis gewöhnlich 9000) *m* Länge und bezeichnet dessen in Gramm ausgedrücktes Gewicht als „Denier" (abgekürzt: d, den, Den, dn u. s. w.). Die feinste Handelsware hat ungefähr 60—70 Deniers; die stärksten Fäden, besonders wenn sie aus einer sehr großen Anzahl von Einzelfäden bestehen, weisen einen Titer bis zu 400 und mehr Deniers auf. Diese Zahlen beziehen sich auf den aus einer größeren Anzahl von Einzelfädchen bestehenden Hauptfaden. Die Einzelfädchen haben gewöhnlich einen

durchschnittlichen Titer von etwa 5—8 Denier, der aber bei Streckspinnseide bis auf 1 Denier heruntergeht, also die Feinheit des Naturseidenfadens erreicht bzw. übertrifft. Das Titrieren der Seide, wie man die Bestimmung des Titers nennt, wird einfach durch Wägen der auf 900 *m* Länge gehaspelten Stränge ausgeführt. Das Gewicht des Stranges, mit 10 multipliziert, gibt den legalen Titer an; den weniger gebräuchlichen auf 10 000 *m* Fadenlänge bezogenen Titer nennt man den metrischen oder internationalen Titer. Sehr einfach und zweckmäßig geschieht das Titrieren mit automatisch wirkenden Drehwaagen, welche die Stränge selbsttätig nach Deniers sortieren. Solche automatische Titrierwaagen hat z. B. die Firma C. HAMEL A. G., Schönau bei Chemnitz, in sehr sinnreicher und zweckmäßiger Ausführung konstruiert. Sie finden aber heute kaum noch Verwendung, da die Titerstellung mit Hilfe der Spinnpumpen (s. S. 29—32) eine genügende Genauigkeit und Gleichmäßigkeit des Titers verbürgt, so daß man mit der Entnahme einzelner Stichproben auskommt. Mit diesen wird der Titer einfach durch Wägen eines Stranges von genau gemessener Fadenlänge bestimmt auf den sog. Denierwaagen, wie sie z. B. von der Firma L. SCHOPPER, Leipzig, geliefert werden.

Das *spez. Gew.* der aus Cellulosehydrat bestehenden Kunstseiden ist ungefähr 1,5—1,55, also merklich größer als das der natürlichen Seide, welches nur 1,3—1,4 beträgt. Ein dem letzteren ungefähr gleiches *spez. Gew.* besaß die aus Gelatine hergestellte Kunstseide. HASSACK (*Österr. Chemiker-Ztg.* **1900**, 269) gibt folgende Zahlen an: CHARDONNET-Seide von Prés de Vaux und von Fismes 1,51; Glanzstoff 1,50; Vanduraseide (Gelatineseide) 1,37. Ein sehr niedriges *spez. Gew.* besitzt auch die Celluloseacetatseide. Es wird von SCHUPP (Die Kunstseide 1927, S. 7) mit 1,33 angegeben. Doch soll es auch Acetatseiden mit höherem *spez. Gew.* (etwa bis 1,5) geben.

Die Cellulosehydratseiden sind, ebenso wie Baumwolle und andere Cellulosematerialen, sehr hygroskopisch. In normal-lufttrockenem Zustande enthalten sie durchschnittlich 11% Feuchtigkeit. Celluloseester sind viel weniger hygroskopisch, daher sowohl die nicht denitrierte CHARDONNET-Seide wie auch Celluloseacetatseide nur 3—5% Feuchtigkeit enthalten.

Die Festigkeit der Kunstseide ist natürlich von der Fadendicke abhängig, weshalb man die gefundenen Festigkeitszahlen vielfach auf 100 Deniers umrechnet; aber die Festigkeit ist der Fadendicke keineswegs genau proportional. Richtiger und sicherer ist es daher, bei der Prüfung der Seide Titer und gefundene Festigkeit anzugeben. Die Zwirnung spricht dabei natürlich auch mit, indem stärkere Zwirnung die Festigkeit erheblich erhöht (relativ aber auch den Titer). Die Festigkeit ist um etwa 20—30% größer als die Titerzahl, so daß also ein Faden von 100 Deniers eine Reißfestigkeit von 120—130 *g* besitzt, was etwa der Hälfte der bei der Naturseide gefundenen Zahl entspricht. Bisweilen gibt man, wie gesagt, auch die Festigkeit „pro Denier" an, dividiert also die gefundene Festigkeitszahl durch den Titer. Manche beziehen die Festigkeit auch auf den Querschnitt und geben sie in *kg* pro mm^2 an. In manchen Fabriken wird die Festigkeit als Reißlänge des Fadens berechnet, genau wie dies bei der Papierprüfung üblich ist, also die Länge des Fadens angegeben, welcher die der Reißfestigkeit entsprechende Anzahl *kg* wiegt. Die relativ geringe Festigkeit der Kunstseide ist vor allem auf die Veränderungen zurückzuführen, welche der Molekularkomplex der Cellulose bei der Überführung in lösliche Form unter dem depolymerisierenden Einfluß der verschiedenen chemischen Agenzien erleidet. In Wasser quellen die Cellulosekunstseiden stark auf (bis auf das Doppelte des Fadendurchmessers) und büßen dabei, ähnlich wie Naturseide, den größten Teil ihrer Festigkeit ein. Acetatseide hingegen zeigt kein erhebliches Quellungsvermögen. Während aber bei der Naturseide die Festigkeit im nassen Zustande nur auf etwa $^3/_4$ der Trockenfestigkeit verringert wird, geht sie bei der Kunstseide auf etwa $^1/_{10}$—$^1/_3$ zurück.

Abb. 38 zeigt einen Festigkeitsprüfungsapparat, wie er von der Firma Louis Schopper, Leipzig, neben einer Reihe von anderen ähnlichen Modellen geliefert wird.

Die Viscoseseide, die man heute fabriziert, hat durchschnittlich eine Festigkeit von etwa 1,4 *g* pro Denier, ist also wesentlich fester als die vor 15—20 Jahren erzeugte Kunstseide, die nur eine Festigkeit von 0,7—0,8 *g* pro Denier hatte. Immerhin besteht gegenüber der Naturseide, deren Festigkeit 2,1—2,3 *g* pro Denier beträgt, noch ein erheblicher Unterschied. Doch soll die nach dem neuesten Verfahren von L. Lilienfeld (das die Elberfelder Glanzstoffabriken gemeinsam mit S. Courtaulds Ltd. ausbeuten wollen) durch Ausfallen in stark saurem Bade hergestellte Viscoseseide die Festigkeit der Naturseide erreichen oder gar übertreffen. Die Dehnbarkeit der Kunstseide, d. h. die Verlängerung des belasteten Fadens vor dem Bruch, schwankt etwa zwischen 15 und 25% der Fadenlänge, kommt also der Dehnbarkeit der echten Seide ungefähr gleich. Im nassen Zustande steigt die Dehnbarkeit bis auf das 2½fache (bei Naturseide bis auf das 3fache).

Einige weitere Kunstseidenprüfungsapparate der Firma L. Schopper, Leipzig, sind in den beigefügten Abbildungen dargestellt. Abb. 39 zeigt einen Drallapparat (zur Messung der Zwirnung) und Abb. 40 einen Gleichheitsprüfer (bei welchem die Windungen des Kunstseidefadens auf dunklem Untergrunde nebeneinander liegen und ungleiche Stellen leicht erkennen lassen).

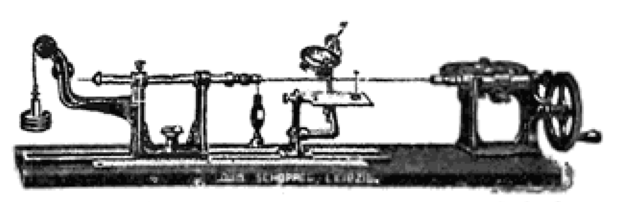


Abb. 39. Drallapparat von L. Schopper, Leipzig.

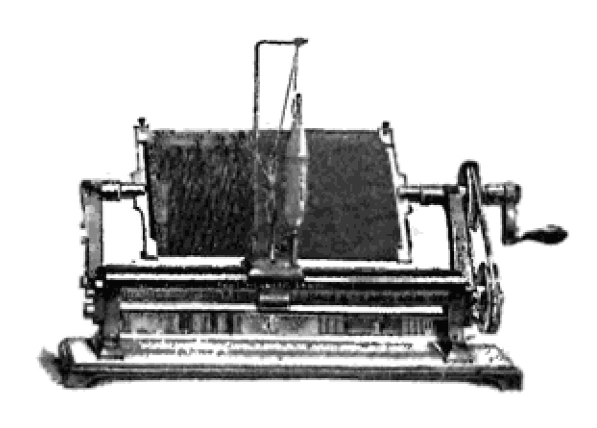


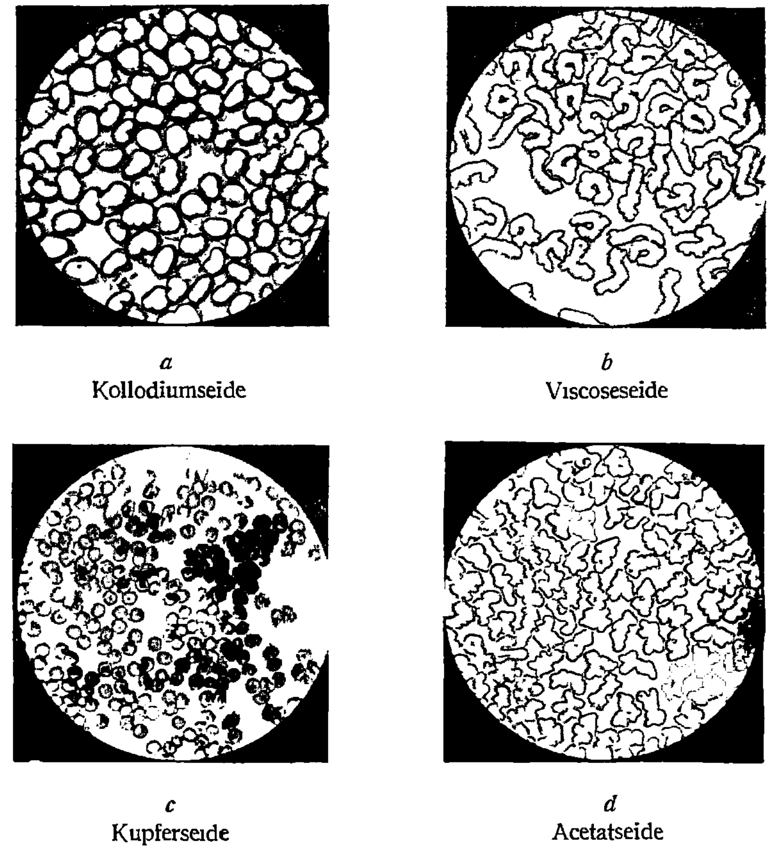
Abb. 38. Festigkeitsprüfer von L. Schopper, Leipzig

Abb. 40. Gleichheitsprüfer von L. Schopper, Leipzig.

Bei der Untersuchung der Querschnitte von Kunstseidefäden im Mikroskop hat man die verschiedensten Formen beobachtet und mehrfach auch zur Unterscheidung der Kunstseidearten herangezogen. Die beobachteten unregelmäßigen, mannigfach gebogenen und mit Einbuchtungen und Einschnürungen versehenen Formen bei der Chardonnet-Seide waren von regelmäßigeren glatteren, meist ovalen Querschnitten der Pauly-Seide oder den eckigen der Viscoseseide leicht zu unterscheiden (vgl. Abb. 41). Indessen sind die besonderen Formen im wesentlichen doch von der Arbeitsweise beim Spinnprozeß mindestens ebenso abhängig wie von der Art der verwendeten Lösung. Daher sind die Querschnitte bei der mannigfaltigen Arbeitsweise der heute so zahlreichen Kunstseidebetriebe doch sehr zweifelhafte Erkennungszeichen für die Art der Kunstseide, wenn sie mitunter auch wertvolle Fingerzeige zu geben vermögen.

Die chemischen Eigenschaften der Kollodiumseide, Kupferseide und Viscoseseide sind natürlich ganz die des Cellulosehydrats. Was die Unterscheidung der Kunstseide von natürlicher Seide anbetrifft, so ist schon die überaus leichte Zerreißbarkeit beim Anfeuchten kennzeichnend. Als Reagenzien für die Unterscheidung

kommen in Betracht Kalilauge oder alkalische Kupferglycerinlösung, welche die natürliche Seide auflösen, nicht aber die künstlichen Celluloseseiden (wohl aber Gelatineseide). In gemischten Geweben kann man die Cellulosekunstseide leicht nachweisen durch Erhitzen einer Stoffprobe während etwa 10′ auf 200°. Beim Reiben zerstäubt dann die Kunstseide, die zunächst noch ihre Struktur behielt, aber vollständig verkohlt ist, während Baumwolle, Wolle und Naturseide unverändert bleiben. Durch Vergleich mit einer nicht erhitzten Probe desselben Stoffes kann man dann die Zahl der ev. vorhandenen Kunstseidefäden des Gewebes genau bestimmen. Auch die drei genannten Kunstseidearten lassen sich, obwohl alle drei aus Cellulosehydrat bestehen, voneinander unterscheiden. Zunächst gibt die aus



a Kollodiumseide — *b* Viscoseseide

c Kupferseide — *d* Acetatseide

Abb. 41. Querschnitte durch Kunstseiden.
(Aufnahmen aus dem Celluloselaboratorium der *I. G.* Leverkusen, Werk Dormagen.)

Nitrocellulose hergestellte Kunstseide, die immer noch Spuren von (gebundener) Salpetersäure enthält, stets noch eine intensive Blaufärbung mit Diphenylamin und Schwefelsäure. Nach Massot kann man Kollodiumseiden und Glanzstoff im Polarisationsmikroskop unterscheiden. Schwieriger ist die Unterscheidung zwischen Viscoseseide und Kupferoxydammoniakseide. Mit einiger Übung läßt sie sich aber durch das verschiedene Verhalten der beiden Seidenarten gegen basische Farbstoffe durchführen. Wie bei der Besprechung des Färbens der Kunstseide (s. o. S. 46) schon angegeben wurde, besitzt Viscoseseide ein merklich größeres Anfärbevermögen für basische Farbstoffe als Kupferoxydammoniakseide.

Die Acetatseide weicht, da sie nicht aus Cellulosehydrat, sondern aus einem Celluloseester besteht, natürlich in ihren chemischen Eigenschaften sehr von den anderen Seiden ab. Ihr unterschiedliches Anfärbevermögen ist Bd. I, 136; V, 62

schon behandelt. Sie löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Tetrachloräthan und einigen anderen organischen Lösungsmitteln, in welchen Cellulosehydrat völlig unlöslich ist. Beim Verbrennen einer Fadenprobe entwickelt Acetatseide nicht den reinen Geruch nach verbranntem Papier, wie die anderen Seiden ihn zeigen, sondern zugleich den stechenden Geruch der Essigsäure, deren Nachweis in einer verseiften Seidenprobe nach bekannter Methode zur sicheren Identifizierung von Acetatseide dienen kann (vgl. hierzu HERZOG „Über die Eigenschaften der neuen Acetatseide". Die Kunstseide 1927, 7).

Die bis jetzt noch nicht auf dem Markt befindliche, sondern nur versuchsweise hergestellte Celluloseätherseide hat mit der Acetatseide die große Wasserbeständigkeit gemeinsam, unterscheidet sich von ihr aber unter anderem durch ihre Löslichkeit auch in vielen organischen Lösungsmitteln, in welchen Acetatseide nicht löslich ist, sowie dadurch, daß sie durch Alkalien oder Säuren nicht verseift wird.

Verwendung der Kunstseide. Der hervorragende Glanz der Kunstseide ließ sie zunächst in der Posamenten- und Besatzartikelbranche ausgedehnte Verwendung finden. Besatzlitzen, Einsätze, Borten, Spitzen, Fransen, Besatzbänder und ähnliche Artikel für die Damenkonfektion konnten kaum ein geeigneteres Material finden, da bei diesen Schmuckartikeln der Glanz eine große Rolle spielt. Allerdings ist dieses Verwendungsgebiet in besonders hohem Maße von der Mode abhängig. Auch Strick- und Wirkwaren (gewirkte Tülle, Schals, Krawatten, Kragenschoner u. s. w.) wurden schon verhältnismäßig früh aus Kunstseide, rein oder mit Baumwolle gemischt, fabriziert, da bei ihrer Herstellung das Material mechanisch nur relativ wenig beansprucht wurde. Inzwischen ist die Mode gerade auf diesem Gebiete der Kunstseide außerordentlich günstig gewesen, so daß in manchen Ländern die Hälfte oder gar mehr als die Hälfte des gesamten Kunstseideverbrauchs für Wirk- und Strickwaren, vor allem Trikots (Strümpfe, Damentrikotwäsche, Jumpers, gewirkte Krawatten, Strickhandschuhe u. s. w.) Verwendung findet. Langsamer erkämpfte die Kunstseide sich ihren Platz auf dem Gebiete der Webstoffe, wo schon bedeutend höhere Anforderungen an den Faden gestellt werden mußten. Anfangs zaghaft, als glänzender weißer oder bunter Effektfaden auftretend, wurde sie bald allein oder mit anderen Fäden, als Einschlag und schließlich auch in der Kette benutzt, und heute ist die Mannigfaltigkeit in ihrer Verwendung in der Weberei für die verschiedensten Effekte außerordentlich groß. Die Krawattenstoff-Fabrikation, bei welcher der äußere Effekt meist wichtiger ist als die Dauerhaftigkeit des Materials, verbrauchte schon früher große Mengen Kunstseide. Daneben kommt die Webseide noch für halbseidene Futterstoffe, leichte Sommerstoffe, Blusenstoffe u. s. w. in Betracht. Ein Lyoner Spezialartikel ist die Mousseline de soie mit einer Kette aus Naturseide und kunstseidenem Einschlag. Auch für Sammet und Plüsch sowie für künstliches Pelzwerk wird Kunstseide in recht erheblichem Maße verwendet. Sehr wirksame Effekte erzeugt man schon seit langem mit Kunstseide bei der Herstellung von Dekorationsmöbelstoffen, Vorhängen und Stofftapeten. Auch als Stickseide hat sich die Kunstseide sowohl in der Hand- wie in der Maschinenstickerei nach und nach immer mehr eingebürgert, ebenso zur Herstellung von Luftspitzen. Auch zum Umspinnen elektrischer Leitungsdrähte hat man Kunstseide benutzt.

Ausgedehnte Verwendung findet Kunstseide auch zur Herstellung von Glühstrümpfen (s. Bd. V, 550). Gegenüber der vorher zu diesem Zweck meist benutzten Ramiefaser hat der künstliche Seidenfaden vor allem den Vorteil, daß er aus einem durchgehenden langen Faden besteht, während Ramiefaser bekanntlich relativ kurzstapelig ist. Für Glühstrümpfe muß der Kunstseidefaden neben möglichster Festigkeit auch sehr gleichmäßig und möglichst frei von Verunreinigungen, insbesondere von aschebildenden Bestandteilen sein. Die Seide soll beim Verbrennen nicht mehr

als 0,01—0,02% Asche hinterlassen und wird, um dies zu erreichen, für diesen Verwendungszweck einem besonderen Entaschungsverfahren unterworfen.

Als Ersatz für Menschenhaar wird für die Herstellung von Perücken und Zöpfen, Gazen, Haarunterlagen und Haargeweben eine Kunstseide verwendet, welche entweder schon bei der Fabrikation oder z. B. durch Behandlung mit einem nicht trocknenden Öl und einem feinen, indifferenten Pulver (nach *D. R. P.* 137461) glanzlos gemacht ist.

Auch die bei der Fabrikation und Verarbeitung der künstlichen Seide entstehenden Kunstseideabfälle haben die verschiedenartigste Verwendung gefunden. Aus den besseren noch färbbaren Abfällen werden Posamenten, Fransen, Schirmquasten, Knopfüberzüge u. s. w. fabriziert. Andere Abfälle werden zur Filzfabrikation, die schlechtesten als Putzwolle verwendet. Vielfach werden die besseren Abfälle auch (allein oder zusammen mit Wolle, Baumwolle u. s. w.) wie natürliche Textilfasern wieder zu neuen Fäden versponnen, die man dann zu Geweben mit den verschiedenartigsten Effekten verarbeitet. Über die Verwendung von Kunstseideabfällen zur Herstellung von Schappeimitaten s. o. S. 47.

Die S. 48 erwähnten anderen Kunstfäden (künstliches Roßhaar, Kunststroh u. s. w.) fanden zum größten Teil in der Damenhutfabrikation Verwendung, teils zur Herstellung der geflochtenen Hutformen selbst, teils zu Hutverzierungen. Auch in der Bürstenfabrikation sowie für Polsterzwecke wird das künstliche Roßhaar benutzt.

Patentübersicht.

I. Allgemeiner Teil.

Rohmaterial im allgemeinen.

D. R. P. 178308, 192690, 217316, 219085, 220645, 290131, 296053, 305118, 337725, 338551, 363997, 379771, 400378, 468715. — *Belg. P.* 247992. — *E. P.* 6942 [1906], 10604 [1909], 12422 [1910], 170964. — *F. P.* 366125, 366126, 402462, 470606, 519840, 521929, 531651, 636381, 660393. — *Norweg. P.* 36748. — *Ö. P.* 87808, 89467, 91905, 111385. — *Schweiz. P.* 35911, 42536, 85710, 86171, 93302, 94423, 95825. — *A. P.* 931634, 1392047, 1643355.

Spinnlösung im allgemeinen.

D. R. P. 227198, 259248, 273800, 275882, 306818, 347994, 384404, 411313. — *E. P.* 147585, 171384. — *F. P.* 438448, 517957, 542736, 636396. — *Ö. P.* 91984. — *A. P.* 1415040.

Fällbäder im allgemeinen.

D. R. P. 262253, 428183, 477066, 475871. — *E. P.* 28256 [1909], 224404, 303421. — *F. P.* 409789, 635774. — *Ö. P.* 47777. — *Schweiz P.* 50501. — *A. P.* 1022097.

Spinnprozeß im allgemeinen (Naß- und Trockenspinnverfahren, Streckspinnverfahren, Continueverfahren u. s. w.).

D. R. P. 175636, 220051, 234927, 235134, 235602, 237200, 237744, 238160, 249002, 252059, 300254, 303047, 324334, 342092, 346831, 384205, 388709, 391291, 394429, 396702, 397340, 403736, 410723, 417988, 428745, 443414, 458269, 458270, 464384, 474043, 476786, 480348, 481596, 483000. — *Belg. P.* 200970, 247209, 259219. — *E. P.* 6385 [1900], 8083 [1902], 9017, 16588 [1903], 13868, 14655, 16495 [1907], 8711, 15448, 15449, 21872 [1908], 18086, 18087 [1909], 14599 [1910], 16720, 19450 [1911], 28103 [1912], 4596 [1913], 113010, 125394, 149295, 178481, 194666, 198673, 211446, 218913, 229638, 233384, 238842, 278881, 281058, 282326, 285890, 289976, 299405, 311454. — *F. P.* 397935, 383411, 390178, 403242 (mit *Zus. P.* 13215 und 13253), 403243, 431112, 432400, 450985, 451913, 497473, 520715, 547582, 559993, 566684, 573533, 575493, 580383, 581774, 587184, 625049, 633957, 636976, 649334, 655519, 655607, 655608, 656240, 657358, 657601, 658875. — *Ö. P.* 14566, 35269, 45320, 57613. — *Schweiz. P.* 40164, 41109, 44507, 44963, 45288, 45289, 56329, 75436, 94666, 102243, 102712, 102714, 108043, 108256, 112784. — *A. P.* 745276, 808148, 808149, 957460, 1048350, 1119155, 1151487, 1389517, 1401943, 1414076, 1437340, 1450131, 1482386, 1517627, 1695094, 1695111.

Apparatur zur Kunstseidenerzeugung.

a) Spinnmaschinen und sonstige Spinnvorrichtungen im allgemeinen. *D. R. P.* 96208, 101844, 102573, 111248, 111333, 148889, 163293, 172264, 172265, 178942, 186203, 204,215, 210280, 222131, 245100, 245574, 247827, 249002, 252841, 320908, 368567, 403736, 408447, 408889, 410723, 411333, 413790, 413791, 415479, 415798, 418522, 427609, 428745, 438770, 440664, 451005, 460042, 464384, 478928, 480348, 480752. — *E. P.* 17381 [1905], 16078 [1906], 5881 [1907], 16557, 19158, 19276, 21285, 24922 [1908], 22635 [1911], 28103 [1912], 10857 [1915], 203092, 213300, 218913, 219961, 224503, 224864, 225525, 227006, 233384, 235527, 235850, 235852, 235853, 238842, 256211, 281058. — *F. P.* 331404, 334507, 357172, 359026, 364912, 367980, 373887, 375633, 394,009, 395223, 405782, 409387, 420682, 426089, 430876, 431681, 450985,

478 405, 501 897 (mit *Zus. P.* 21644), 537 162, 566 385, 580 986, 581 774, 585 587, 587 184, 589 026, 627 569, 649 087, 649 334, 655 607, 655 608. — *Ö. P.* 18082, 24956, 28581, 30705, 31778, 36922, 38990, 43640. — *Schweiz. P.* 1958, 4449, 13695, 17950, 29680, 34222, 34741 (mit *Zus. P.* 648), 35080, 35436, 39711, 44075, 53749, 74930, 106 749, 108 043, 108 256, 112 581. — *A. P.* 702 163, 716 138, 750 502, 827 434, 838 758, 846 879, 849 822, 849 870, 1 155 777, 1 202 766, 1 413 332, 1 425 368, 1 500 930, 1 516 194, 1 541 104, 1 549 364, 1 646 788, 1 647 791, 1 695 094, 1 695 455.

b) Spinnlösungszuführungsvorrichtungen, Spinnpumpen und andere Regelorgane, Verteilungs- und Speisevorrichtungen u. s. w. *D. R. P.* 138 507, 163 467, 189 139, 197 167, 243 658, 243 659, 324 027, 326 748, 353 226, 359 990, 375 327, 394 898, 405 057, 438 770, 459 749, 461 454. — *Belg. P.* 251 256. — *E. P.* 12879 [1899], 10029 [1901], 16605 [1903], 5766 [1905], 17876 [1907], 25097 [1908], 24707 [1910], 28320 [1912], 157 111, 207 090, 253 452. — *F. P.* 342 655, 345 293, 399 727, 406 724 (mit *Zus. P.* 11840), 409 078, 410 267 (mit *Zus. P.* 12545), 414 520, 415 619, 450 906, 529 553, 548 830, 554 077, 554 195, 578 350. — *Ö. P.* 12388, 21182, 25175. — *Schweiz. P.* 33335, 54645, 102 713. — *A. P.* 732 784, 1 407 280,

c) Vorrichtungen zum Filtrieren, Entlüften und sonstigen Weiterbehandeln der Spinnlösung. *D. R. P.* 170 935, 245 440, 245 837, 246 760, 257 144, 317 869, 329 975, 410 582, 411 313, 414 675, 436 680. — *E. P.* 149 296, 207 214, 219 962. — *F. P.* 361 329, 424 796, 436 555, 474 728, 520 714, 537 159, 574 074, 580 987. — *Schweiz. P.* 90363. — *A. P.* 1 357 946, 1 357 947.

d) Düsen und Düsenhalter (auch Drehdüsen, Schleuderdüsen, Spinnköpfe u. s. w.). *D. R. P.* 96060, 96208, 101 844, 102 573, 111 333, 148 038, 164 321, 168 830, 216 391, 221 572, 236 242, 250 595, 254 801, 263 786, 271 215, 276 082, 287 968, 288 667, 310 743, 319 443, 319 444, 321 344, 331 513, 342 536, 344 327, 351 099, 360 000, 361 735, 364 543, 387 301, 390 742, 395 524, 403 735, 430 741, 442 515, 452 697, 466 384, 469 345, 473 935, 478 579, 481 600. — *Belg. P.* 168 556, 252 514, 255 192, 263 133. — *E. P.* 58, 23729 [1899], 17152 [1904], 19157 [1908], 30306 [1910], 4080 [1911], 18965 [1912], 7562 [1913], 127 155, 135 205, 136 784, 142 038, 160 153, 160 168, 161 526, 213 138, 229 518, 286 342. — *F. P.* 345 274, 345 343, 361 877, 406 344, 431 096, 436 556 (mit *Zus. P.* 15925 und 16058), 442 022, 442 630, 442 631, 442 632, 445 783, 452 900, 459 849, 494 705, 501 872 (mit *Zus. P.* 21615), 506 787, 579 176, 580 383, 649 126. — *Holl. P.* 6010, 7531. — *Norw. P.* 33733. — *Ö. P.* 5640, 89045. — *Schwed. P.* 50864. — *Schweiz. P.* 38455, 64190, 81112, 89210. — *A. P.* 823 009, 858 648, 979 434, 988 424, 1 184 206, 1 337 258, 1 366 163, 1 371 113, 1 492 594, 1 566 166.

e) Fadenführungsvorrichtungen (auch Führungsrinnen, Absäurerinnen u. s. w.). *D. R. P.* 143 763, 192 406, 200 824, 233 370, 321 216, 334 464, 345 693, 357 423, 361 970, 362 635, 373 795, 374 614, 375 813, 386 532, 390 139, 395 953, 423 645, 432 285, 436 851, 439 269, 444 437, 444 530, 445 791, 448 299, 450 867, 452 666, 468 637, 475 923, 480 829, 483 238. — *E. P.* 140 225, 126 263, 189 155, 209 376, 239 255. — *F. P.* 377 424, 469 890, 481 410, 497 420 (mit *Zus. P.* 21008), 636 976. — *Kanad. P.* 231 008. — *Ö. P.* 34101. — *Schweiz. P.* 100 442, 106 970. — *A. P.* 923 777, 1 224 070, 1 224 071, 1 338 648, 1 489 199, 1 561 445.

f) Aufwickelvorrichtungen.

1. Spulenmaschinen, Spulen, Trommeln u. s. w. (auch Spulenhalter, Spulenantrieb, Spulenauswechsel- und -abnahmevorrichtungen). *D. R. P.* 173 012, 188 910, 204 215, 235 325, 236 584, 239 821, 239 822, 246 481, 248 349, 257 237, 277 154, 321 493, 323 434, 335 181, 338 930, 352 587, 357 137, 369 245, 378 231, 379 770, 381 290, 387 815, 387 816, 390 306, 398 345, 414 868, 417 941, 418 523, 421 342, 436 851, 441 015, 441 016, 441 926, 446 817, 448 436, 448 640, 449 170, 461 455, 463 085, 463 959, 464 382, 475 247. — *Belg. P.* 251 000, 251 191, 256 877, 626 989. — *E. P.* 4015, 5881 [1907], 16629 [1910], 4078 [1911], 2222, 12710, 28083 [1912], 13360 [1913], 163 099, 224 352, 226 083, 233 268. — *F. P.* 364 269, 374 790, 375 633, 417 851, 423 934, 426 089, 440 965, 442 593, 450 696, 450 818, 466 210, 468 809 (mit *Zus. P.* 19588), 473 481, 537 161, 551 802, 565 045, 570 875, 572 772, 589 608, 625 227, 636 893, 650 313. — *Ö. P.* 27038, 32553. — *Schweiz. P.* 42026. — *A. P.* 816 879, 849 822, 1 093 146.

2. Topfspinnmaschinen, Spinntöpfe (Spinnzentrifugen), Spinntopfantriebe u. s. w. *D. R. P.* 125 947, 127 046, 133 427, 160 244, 169 906, 219 128, 350 327, 363 300, 363 301, 369 838, 370 398 377 616, 397 741, 400 931, 401 988, 407 351, 409 962, 413 158, 433 488, 440 004, 441 280, 443 415, 443 446, 444 137, 444 209, 453 090, 454 640, 456 011, 456 616, 457 284, 457 324, 457 689, 458 047, 460 764, 461 506, 464 385, 466 386, 474 044. — *Belg. P.* 262 367. — *E. P.* 23157, 23158 [1900], 6356, 6357 [1905], 18680 [1913], 104 363, 136 769, 139 104, 170 285, 171 719, 184 488, 227 796, 228 497, 233 535, 233 536, 305 279, 311 454. — *F. P.* 352 528, 352 530, 399 218, 420 085, 425 953, 461 432, 465 322 (mit *Zus. P.* 18730), 481 399, 501 872, 543 256, 546 259, 550 109, 585 539, 588 901, 634 045, 636 893, 648 704, 659 923. — *Ö. P.* 9548, 28595. — *Schweiz. P.* 24301, 35434, 35435, 100 678, 112 943. — *A. P.* 702 382, 796 740, 1 240 675, 1 366 162, 1 385 306, 1 400 153, 1 417 455, 1 417 456, 1 418 136, 1 429 127, 1 437 899, 1 500 931, 1 500 932, 1 500 933, 1 500 934.

3. Haspelspinnmaschinen, Spinnhaspel u. s. w. *D. R. P.* 168 171, 186 277, 244 375, 253 371, 323 457, 344 748, 399 210, 448 437, 450 565, 458 339, 480 703. — *E. P.* 10211 [1910]. — *F. P.* 345 320, 363 922, 577 928. — *Ö. P.* 27037.

g) Vorrichtungen zum Abspulen, Zwirnen, Haspeln u. dgl. (auch Fadenteilung). *D. R. P.* 212 954, 218 586, 358 977, 368 590, 371 520, 373 795, 441 014, 452 182, 459 260, 473 430, 473 749, 476 465. — *E. P.* 3025 [1905], 1407 [1909], 1022 [1911], 189 155, 203 908, 219 674. — *F. P.* 337 693, 370 717, 398 424. — *Kanad. P.* 231 008. — *Schweiz. P.* 34742, 47395, 100 442. — *A. P.* 867 623, 876 533, 1 489 199.

h) Verschiedene sonstige Vorrichtungen. *D. R. P.* 233 627, 327 323, 363 502, 400 932, 447 824, 469 845, 481 247. — *E. P.* 10858 [1915], 284 684. — *F. P.* 478 404. — *Ö. P.* 81418. — *Schweiz. P.* 74318. *A. P.* 1 648 619.

Nachbehandlung im allgemeinen.

D. R. P. 454 423, 466 896, 469 845, 474 789. – *E. P.* 299 219, 304 900. – *F. P.* 634 044, 636 264, 636 265, 636 608.

Spezielle Nachbehandlungsverfahren.

a) Waschen. *D. R. P.* 111 409, 111 790, 178 410, 187 090, 271 656, 367 783, 371 817, 377 346, 385 077, 388 365, 388 946, 391 290, 399 311, 399 666, 404 404, 414 868, 416 008, 420 695, 420 967, 454 210, 456 190, 457 472, 459 260, 461 456, 464 016, 466 383, 466 385, 471 611, 474 442, 478 580, 479 621. – *E. P.* 6641, 24101 [1899], 12842 [1906], 9067 [1913], 156 508, 190 030, 199 355, 207 502, 212 911, 216 422, 219 106, 225 559, 233 268, 239 482. – *F. P.* 353 973, 364 913, 366 793, 548 493, 552 983, 577 099, 589 608, 589 852, 650 025. – *Ö. P.* 6843, 31802, 97797, 99927. – *Schweiz. P.* 19062, 34854, 106 750, 107 583, 111 758. – *A. P.* 661 214, 705 748, 960 791, 1 427 238, 1 547 621, 1 553 252.

b) Bleichen. *D. R. P.* 377 346, 456 190. – *E. P.* 9067 [1913], 216 422. – *A. P.* 805 456.

c) Appretieren, Schlichten und Entschlichten, Beschweren u. s. w. *D. R. P.* 134 312, 197 965, 232 605, 235 220, 274 044, 314 968, 322 836, 327 323, 338 653, 350 805, 363 100, 365 668, 371 542, 377 346, 382 086, 382 467, 395 829, 400 743, 402 401, 403 990, 406 506, 411 265, 412 164, 414 523, 417 336, 456 886, 460 356, 472 113. – *E. P.* 21144, 25647 [1906], 11959 [1908], 30510 [1909], 19166 [1910], 9067 [1913], 18556 [1914], 9196, 10858 [1915], 116 103, 145 610, 145 611, 158 851, 175 746, 184 462, 201 526, 206 113, 210 266, 213 765, 215 417, 215 860, 216 422, 221 944, 227 527, 227 855, 230 187, 234 618, 236 336, 242 240, 282 722, 287 073. – *F. P.* 313 464, 361 759, 369 957, 374 724 (mit *Zus. P.* 8122, 9904, 1076), 403 264 (mit *Zus. P.* 11164), 417 599, 434 602, 463 160, 463 693, 477 655, 478 404, 517 953, 550 146, 566 301, 569 488, 574 947, 575 753, 581 460, 584 904, 586 689, 594 059, 658 747. – *Norweg. P.* 35298. – *Ö. P.* 40067, 40080, 81418, 99497. – *Schweiz. P.* 71446, 74231, 74318. – *A. P.* 1 229 101, 1 371 300, 1 377 110, 1 423 041, 1 474 560, 1 499 025, 1 506 052, 1 692 372.

d) Trocknen. *D. R. P.* 121 429, 121 430, 178 410, 312 393, 316 045, 375 814, 394 448, 397 857. – *E. P.* 6735, 20630 [1899], 12842 [1906], 170 608, 181 758. – *F. P.* 286 692, 366 793, 514 461. – *Ö. P.* 11879, 31802, 91348. – *Schweiz. P.* 94413, 100 444. – *A. P.* 650 715, 691 257, 1 437 491, 1 515 556.

Färben.

D. R. P. 152 432, 165 218, 193 135, 198 008, 199 559, 211 956, 228 867, 234 028, 285 323, 285 664, 296 328, 350 921, 355 533, 371 412, 385 943, 386 304, 389 401, 392 526, 395 636, 402 500, 403 778, 408 178, 408 179, 409 105, 412 819, 413 611, 415 681, 415 937, 418 342, 418 478, 418 940, 418 989, 420 017, 420 974, 423 601, 428 176, 428 263, 432 110, 433 144, 433 236, 433 349, 433 848, 434 980, 436 818, 437 059, 437 158, 438 323, 438 378, 439 004, 439 111, 439 882, 441 325, 441 327, 444 961, 445 979, 446 220, 446 539, 446 541, 450 900, 450 977, 451 231, 452 213, 453 215, 453 455, 453 938, 457 957, 459 823, 462 199, 462 286, 465 422, 465 423, 465 345, 465 971, 466 033, 467 036, 467 038, 468 210, 468 981, 469 326, 469 513, 469 514, 470 538, 470 849, 471 666, 473 454, 474 301, 474 430, 475 125, 475 685, 477 507, 478 476, 479 224, 479 225, 479 343, 480 298, 480 899, 480 904. – *E. P.* 231 206, 243 841, 246 984, 252 240, 252 646, 253 584, 253 978, 255 962, 257 654, 258 699, 261 822, 263 169, 263 222, 263 260, 263 946, 268 933, 269 960, 270 428, 270 883, 270 987, 272 982, 273 819, 273 820, 275 373, 275 752, 281 114, 281 213, 281 410, 282 036, 283 519, 285 948, 286 761, 287 010, 287 214, 287 609, 291 118, 291 816, 292 180, 292 453, 294 284, 294 922, 296 011, 296 047, 296 485, 296 803, 297 897, 298 098, 298 248, 298 699, 298 993, 299 343, 299 349, 299 803, 299 849, 300 929, 303 958, 305 560, 305 566, 306 981, 310 779, 310 827, 311 433, 311 435, 314 653. – *F. P.* 362 721, 383 636 (mit *Zus. P.* 10783), 444 588. – *Schweiz. P.* 60510, 117 752, 118 969, 120 985 (mit *Zus. P.* 95), 128 208, 130 620. – *A. P.* 1 002 408, 1 041 587.

II. Spezieller Teil.

Kollodiumseide.

a) Rohmaterial. *D. R. P.* 64031, 199 885, 255 067. – *F. P.* 429 750. – *Ö. P.* 37030.

b) Kollodiumlösung. *D. R. P.* 38368, 40373, 55949, 58508, 81599, 82555, 88556, 93009, 135 316, 151 918, 169 931, 171 639, 171 752, 189 703, 220 228, 247 095, 250 421, 271 747, 352 905, 359 311, 388 633, 402 753. – *Belg. P.* 245 532, 255 026. – *E. P.* 283 [1855], 2694 [1887], 2570 [1889], 11831 [1891], 24638 [1893], 11038 [1895], 6858, 22540 [1896], 8799, 9087, 15343, 16332 [1900], 5076 [1901], 2467, 26982 [1902], 20637 [1904], 2192, 15029 [1905], 6166, 27527 [1906], 14142 [1911], 2465, 5553, 8283 [1913], 182 488, 190 694, 184 197, 226 142. – *F. P.* 165 349 (und *Zus. P.* vom 23. Dezember 1884 und 7. Mai 1885), 172 207, 195 654, 195 655 (und *Zus. P.* vom 16. Oktober 1890), 199 494 (und *Zus. P.* vom 12. September 1889, 9. Januar und 25. Januar 1890), 201 740 (und *Zus. P.* vom 3. April 1890 und 24. März 1891), 203 202 (und *Zus. P.* vom 13. Februar 1890), 207 624, 208 405 (und *Zus. P.* vom 25. Oktober 1890), 208 856, 208 857, 216 156 (und *Zus. P.* vom 18. Dezember 1891), 216 564, 221 901, 224 460, 225 567, 231 230 (und *Zus. P.* vom 30. Juli, 30. September und 22. Dezember 1893, 19. Juni 1895, 3. März, 6. Mai und 2. Oktober 1897), 243 612, 243 677, 331 453, 327 301, 344 660, 344 845, 346 693 (und *Zus. P.* 3862), 350 723 (und *Zus. P.* 4445), 351 265, 354 424, 355 016, 356 323, 360 395, 361 324, 361 690, 371 544, 383 555, 402 950, 427 694, 434 868, 439 721 (mit *Zus. P.* 16214), 453 652, 455 011, 473 986, 478 315, 478 416, 541 653, 548 061, 553 547, 601 546. – *Ö. P.* 6947, 21118, 25031, 26486, 54575. – *Schweiz. P.* 1958, 2123, 3667, 3740, 4412, 4984, 10506, 22503, 22680, 63818, 64685. – *A. P.* 365 832, 367 534, 430 508, 439 882, 455 245, 460 629, 516 079, 516 800, 531 158, 559 392, 562 626, 562 732, 563 214, 573 132, 593 106, 663 739, 665 975, 699 155, 866 768, 1 093 012, 1 127 871, 1 398 525, 1 441 203, 1 441 204, 1 544 811, 1 544 812.

c) Spinnprozeß und Apparatur. *D. R. P.* 38368, 52977, 55949, 56331, 58508, 63214, 165 331, 168 173, 171 639, 177 957, 194 825, 200 265, 210 867, 273 936, 339 011. – *E. P.* 4121, 12675, 13133, 16805 [1884], 6045 [1885], 2211 [1886], 2695 [1887], 5270 [1888], 2570, 2571 [1889], 1656, 5376 [1890], 11831, 19560 [1891], 22736 [1892], 24003 [1893], 24009 [1894], 11038 [1895], 2595, 7429, 10868, 12056 [1896], 26381 [1897], 3770 [1898], 27565 [1904], 1689 [1905], 14087 [1906], 89 und 89 A, 16512 [1907], 15015 [1908], 14216 [1914], 157 220, 211 889, 230 813. – *F. P.* 165 349 (und *Zus. P.* vom 23. Dezember 1884 und 7. Mai 1885), 172 207, 195 654, 195 655 (und *Zus. P.* vom 16. Oktober 1890), 195 656, 199 494 (und *Zus. P.* vom 12. September 1889, 9. Januar und 25. Januar 1890), 201 740 (und *Zus. P.* vom 3. April 1890 und 24. März 1891), 302 202 (und *Zus. P.* vom 13 Februar 1890), 207 624, 208 405 (und *Zus P.* vom 25. Oktober 1890), 208 856, 208 857, 210 156 (und *Zus. P.* vom 18. Dezember 1891), 216 564, 221 901, 224 460, 225 567, 231 230 (und *Zus. P.* vom 30. Juli, 30. September und 22 Dezember 1893, 19. Juni 1895, 3. März, 6. Mai und 2. Oktober 1897), 243 677, 258 287, 342 077, 350 383 (und *Zus. P.* 5491), 361 323, 361 568 (und *Zus. P.* 5797), 361 960, 368 190, 373 947, 382 718, 386 109, 392 442, 401 343, 403 242 (und *Zus. P.* 13215), 415 060, 423 034, 434 869, 473 446, 530 505. – *Holl. P.* 2089. – *Ö. P.* 24849, 32783. *Schweiz. P.* 1958, 2123, 3667, 3740, 4412, 4449, 4984, 10506, 32540, 32541, 38910. – *A. P.* 365 832, 367 534, 430 508, 439 882, 455 245, 460 629, 416 079, 416 800, 531 158, 559 392, 562 626, 562 732, 563 214, 593 106, 820 351, 828 155, 842 125, 888 260, 1 188 718, 1 377 761.

d) Denitrieren. *D. R. P.* 30291, 46125, 56655, 82555, 125 392, 139 442, 139 899, 217 128, 232 373. – *E. P.* 5978 [1883], 12695 [1901], 17460 [1907]. – *F. P.* 218 759, 221 488 (und *Zus. P.* vom 2. Oktober 1893), 349 134, 369 170, 378 143, 576 614 (mit *Zus. P.* 28943), 579 211, 580 035. – *Ö. P.* 13163, 42740. – *A. P.* 508 124.

e) Sonstige Nachbehandlung. *E. P.* 21485 [1892], 12452 [1896], 229 025. *F. P.* 224 837, 228 705, 328 054, 360 396, 576 614 (mit *Zus. P.* 28943).

f) Rückgewinnung von Lösungsmitteln und sonstigen Materialien. *D. R. P.* 55949, 165 331, 194 825, 196 699, 203 649, 203 916, 207 554, 229 001, 234 672, 241 973, 254 913, 256 857, 267 509, 290 656, 300 595, 300 733, 303 396, 310 092, 387 583, 388 351, 397 262, 402 940, 406 620, 417 267. – *Belg. P.* 248 315, 250 816, 253 805, 253 831, 254 511, 263 359. – *E. P.* 4534, 13603, 15372 [1905], 14087 [1906], 1595, 5020 [1907], 2400, 5395 [1909], 11729 [1910], 23995 [1911], 7098 [1915], 101 723, 101 875, 127 309, 129 024, 137 615, 156 543, 168 986, 201 119, 232 843. – *F. P.* 341 173, 349 843, 350 298 (mit *Zus. P.* 5717), 354 398, 356 835 (mit *Zus. P.* 5160), 358 987, 361 568 (mit *Zus. P.* 5797), 361 603, 367 803 (mit *Zus. P.* 7469), 371 985, 372 889, 376 785, 377 673 (mit *Zus. P.* 7727), 386 833, 387 054, 396 664 (mit *Zus. P.* 10092), 397 791 (mit *Zus. P.* 11267), 401 182, 401 262, 410 652, 412 887, 413 359, 413 571, 416 064, 425 992, 420 086, 435 073, 435 742, 439 721 (mit *Zus. P.* 16214), 441 551, 491 352, 494 107, 502 481 (mit *Zus. P.* 22120, 22185, 23126, 23127, 23130), 502 802 (mit *Zus. P.* 26026), 502 957, 530 717, 554 327 (mit *Zus. P.* 27694), 570 585, 570 615. *Ö. P.* 25239, 29829, 32783, 38532, 47780. – *Schweiz. P.* 33571, 33684, 39587, 45485, 78009, 88987, 97071, 97072. – *A. P.* 828 155, 834 460, 951 067, 1 022 416, 1 040 886, 1 236 719, 1 315 700, 1 315 701, 1 326 432, 1 355 401, 1 355 402, 1 365 791, 1 367 009, 1 368 601, 1 390 329, 1 418 363, 1 441 205, 1 455 707, 1 513 152, 1 513 153, 1 522 480.

Kupferoxydammoniakseide.

a) Rohmaterial. *D. R. P.* 111 313, 119 098, 119 099, 162 866, 187 263, 192 690, 256 351, 382 514, 469 767. – *E. P.* 6557, 13300, 18884 [1899], 22422 [1906], 5659 [1912]. – *F. P.* 286 025, 292 988, 345 687, 361 048 (mit *Zus. P.* 6629). – *Ö. P.* 3636, 8596. – *A. P.* 646 351, 657 818, 879 416, 908 754.

b) Spinnlösung. *D. R. P.* 98642, 109 996, 113 208, 115 989, 119 230, 140 347, 162 866, 174 508, 183 153, 183 557, 185 294, 187 313, 189 359, 216 669, 220 711, 222 624, 223 294, 228 872, 229 077, 229 711, 230 141, 230 941, 231 652, 231 693, 235 219, 236 537, 237 716, 237 717, 237 816, 240 082, 241 921, 245 575, 248 303, 250 596, 251 244, 252 661, 260 650, 264 951, 264 952, 269 787, 274 658, 306 107, 706 311, 436 061. – *Belg. P.* 241 976, 250 441, 250 442, 251 118, 251 128. – *E. P.* 28631 [1897], 13331, 14525 [1899], 1763, 20801 [1900], 20747 [1901], 4755, 4756, 17164 [1905], 6072, 8910, 16442, 20408, 27727 [1906], 10164, 10545, 22753 [1907], 1265, 12253, 14143 [1908], 1148, 4104, 4872, 7617, 14112, 18342, 29385 [1909], 15991, 25986, 28779 [1910], 25532, 25533, 17835 [1911], 356, 6408, 24996 [1912], 145 035, 230 768. – *F. P.* 203 741, 278 371, 344 138, 346 722, 357 171, 362 986, 364 066, 364 911, 369 973, 372 002, 374 277, 376 065, 377 326, 382 859, 336 339, 399 911, 400 321 (mit *Zus. P.* 10723), 401 741, 403 488, 404 372, 405 571, 410 882, 411 592, 418 282, 423 510, 424 293, 429 841, 436 968, 437 815, 438 448, 438 632, 441 063, 449 801, 449 803, 450 193, 451 406, 516 916, 578 671. – *Ö. P.* 2739, 3638, 6064, 10263, 18454, 30496, 41720, 46701, 46861, 47147, 49170, 50030, 50506, 51799, 54260, 54785, 56625, 57698, 58299, 59032, 60034, 62164, 64081, 83368 *Schwed. P.* 44992. – *Schweiz. P.* 34760, 41238, 42305, 45290, 45321, 45764, 48576, 48679, 49399, 51246, 53440, 57951, 58882, 79659, 86848. – *A. P.* 646 381, 658 632, 672 350, 672 946, 695 526, 798 868, 813 878, 840 611, 850 571, 850 695, 852 126, 863 801, 863 802, 884 298, 945 559, 947 715, 954 984, 962 770, 965 273, 965 557, 977 863, 978 878, 979 013, 983 139, 986 017, 988 430, 1 000 827, 1 062 222, 1 064 260, 1 390 995, 1 421 707, 1 523 476.

c) Spinnprozeß, Fällmittel u. s. w. *D. R. P.* 98642, 106 043, 121 429, 121 430, 125 310, 154 507, 157 157, 169 567, 173 628, 175 296, 179 772, 185 139, 186 387, 187 696, 190 217, 206 883, 208 472, 209 923, 218 490, 221 041, 222 873, 225 161, 229 863, 235 366, 236 297, 240 242, 241 683, 244 510, 248 172, 250 357, 252 180, 255 549, 259 816, 265 204, 268 261, 286 297, 322 141, 322 538, 385 500, 393 947, 396 702, 464 268, 468 272. – *Belg. P.* 243 694, 245 524, 254 219. – *E. P.* 2863 [1897], 4303 [1901], 8083 [1902], 21988 [1904], 1283, 1501, 4761, 4765, 27222 [1905], 3549, 9254, 15133, 16088 [1906], 10165, 18936, 22092, 27707 [1907], 9268, 17967, 20316, 21191 [1908], 11700, 22413 [1909],

20046, 27878 [1910], 9336, 11714 [1911], 4610, 11613, 19001 [1912], 4922, 5154 [1913], 194 666, 211 691, 212 068, 280 628, 289 942, 301 563. – *F. P.* 272 718, 320 446, 347 960, 350 220, 350 888, 351 208, 355 064, 356 402, 357 837, 361 061, 365 057, 367 979, 368 706, 373 088, 373 429, 377 325, 379 000, 381 939, 383 413, 385 083 (mit *Zus. P.* 9253), 39869 (mit *Zus. P.* 9752), 403 427, 410 827, 422 565, 424 419, 431 074, 437 014, 440 776, 440 907 (mit *Zus. P.* 15861), 445 896 (mit *Zus. P.* 17170), 454 811, 559 993, 621 154, 627 036. – *Ö. P.* 6150, 21119, 27671, 28151, 30449, 35264, 35272, 35275, 37119, 38809, 54277, 54428, 60446, 62643, 67815. – *Schweiz. P.* 16077, 35642, 37584, 40972, 41554, 48335, 53936, 63328, 102 243. – *A. P.* 617 009, 698 254, 710 819, 779 175, 798 868, 806 533, 836 620, 839 013, 839 014, 839 825, 842 568, 857 640, 909 257, 962 769, 967 397, 980 294, 1 022 097, 1 027 689, 1 030 251, 1 034 235, 1 062 106, 1 066 785, 1 106 077, 1 130 830, 1 317 306, 1 457 977, 1 493 545, 1 494 841, 1 517 627.

d) Entkupfern, Absäuern und sonstige Nachbehandlung. *D. R. P.* 228 504, 363 916, 374 507. – *E. P.* 20630 [1899], 2794 [1908]. – *F. P.* 350 889, 357 837, 375 827. – *A. P.* 798 868, 904 684, 1 341 745.

e) Chemikalienrückgewinnung. *D. R. P.* 184 150, 235 476, 239 214, 413 690, 443 089. – *E. P.* 3566 [1906], 27539, 27600 [1910]. – *F. P.* 353 187, 383 412, 423 064, 423 104. – *Ö. P.* 35268, 53098. – *Schweiz. P.* 40614. – *A. P.* 866 371, 1 023 548, 1 049 201.

Viscoseseide.

a) Rohmaterial. *D. R. P.* 337 672, 344 749, 363 997, 394 436. – *Belg. P.* 247 992. – *E. P.* 4713 [1896], 170 964, 185 433, 203 074. – *F. P.* 521 929, 531 651, 582 548. – *Norweg. P.* 36748. – *Ö. P.* 87808. – *Schweiz. P.* 93302, 95825. – *A. P.* 1 392 047, 1 456 540.

b) Alkalicellulose. *D. R. P.* 262 868, 270 618, 323 784, 323 785, 328 035, 335 563, 352 962, 353 948, 377 120, 389 394, 398 255, 402 405, 403 845, 406 333, 408 594, 413 511, 423 189. – *E. P.* 1378, 7893 [1912], 13055, 14675 [1914], 149 318, 165 743, 167 199, 167 201, 178 152, 184 610, 193 926, 194 693, 225 565, 229 678, 274 521. – *F. P.* 439 040, 442 019, 477 492, 477 493, 522 182 (mit *Zus. P.* 23053), 536 238, 536 649, 543 257, 548 290, 557 178, 579 048. – *Holländ. P.* 6978. – *Norweg. P.* 25598, 35210. – *Ö. P.* 82086, 82087, 82122, 86756, 86757. – *Schwed. P.* 55202, 56863. – *Schweiz. P.* 59409, 70744, 71681, 88323, 99494, 103 860. – *A. P.* 1 044 434, 1 279 200, 1 279 328, 1 279 329, 1 355 985, 1 412 763, 1 418 135, 1 469 824, 1 470 711.

c) Viscose. *D. R. P.* 70999, 92590, 133 144, 163 661, 183 623, 187 369, 197 086, 200 023, 209 161, 223 736, 228 836, 234 861, 237 261, 238 843, 270 051, 312 392, 323 891, 328 035, 337 672, 337 984, 344 749, 360 001, 360 946, 362 753, 364 563, 366 155, 368 045, 375 712, 381 020, 386 133, 396 462, 397 012, 405 002, 405 601, 408 822, 411 313, 418 056, 445 445. – *Belg. P.* 259 495. – *E. P.* 8700 [1892], 1713 [1896], 2529, 17502 [1902], 2357, 5286 [1904], 8179 [1907], 8023, 8708, 8742, 26155 [1908], 20593 [1909], 15752, 18315 [1910], 1436 [1911], 14339, 24291 [1914], 126 174, 153 444, 181 901, 183 882, 184 533, 189 114, 193 926, 195 569, 203 074, 205 898, 212 865, 216 828, 220 934, 220 935, 225 135, 225 565, 228 348, 274 521, 276 679, 280 608. – *F. P.* 232 473, 330 753, 334 636 (mit *Zus. P.* 3366), 339 564, 340 690, 374 123, 388 915, 389 284, 395 402 (mit *Zus. P.* 11354, 12620), 399 460, 402 804 (mit *Zus. P.* 10929), 417 568, 419 852, 430 221, 430 445, 462 147, 470 141, 474 777, 474 793, 499 717, 518 410 (mit *Zus. P.* 26297), 519 545, 543 887, 549 333, 549 670, 550 142 (mit *Zus. P.* 25779), 552 834, 557 178, 558 436, 579 048, 582 618, 583 014, 583 255, 627 043, 636 848, 638 181. – *Ö. P.* 19041, 35267, 37137, 82837, 94840, 95772, 101 957. – *Schwed. P.* 48270. – *Schweiz. P.* 30768, 47266, 54834, 71312, 85709, 98761, 100 679, 101 586, 109 866, 110 077. – *A. P.* 716 778, 767 421, 855 213, 950 435, 980 648, 984 539, 986 306, 1 074 881, 1 121 605, 1 379 351, 1 407 696, 1 425 654, 1 435 650, 9 446 301, 1 470 711, 1 502 101, 1 510 810, 1 528 219, 1 550 360, 1 550 361.

d) Spinnprozeß, Fällbäder u. dgl. *D. R. P.* 108 511, 152 743, 153 817, 175 636, 187 947, 240 846, 254 525, 260 479, 167 731, 274 550, 282 789, 283 286, 287 955, 290 832, 307 811, 308 427, 324 433, 337 642, 338 360, 339 050, 340 289, 342 641, 351 871, 353 483, 355 981, 356 309, 357 668, 358 145, 359 768, 369 175, 385 768, 388 917, 391 159, 400 185, 402 025, 402 404, 405 443, 411 167, 416 210, 416 557, 417 092, 433 062, 439 359, 442 369, 450 242, 450 195, 454 680, 458 910, 460 257, 461 749, 462 217, 477 312, 479 149, 480 519. – *Belg. P.* 247 552, 250 077, 251 405, 251 829, 252 405, 253 139, 253 454, 253 537, 256 901, 257 325, 257 581, 259 137. – *Dän. P.* 31232, 31853. – *E. P.* 1020 [1898], 2529, 17503 [1902], 7023, 16604 [1903], 5730 [1904], 16538 [1905], 8045, 10094 [1906], 21405 [1907], 5595 [1908], 406, 24045 [1911], 22436, 26472, 27676, 27732 [1912], 330, 2992, 3169, 11104, 12090, 24376 [1913], 834, 5238, 12822 [1914], 2485 [1915], 116 268, 139 481, 141 041, 145 627, 147 416, 162 759, 163 466, 163 817, 166 294, 166 931, 167 076, 169 190, 170 024, 170 029, 170 313, 170 322, 170 874, 171 125, 171 691, 171 776, 172 038, 174 960, 174 961, 178 121, 178 801, 181 900, 183 476, 184 449, 184 450, 185 718, 190 772, 192 088, 192 214, 198 654, 206 449, 211 140, 215 028, 215 851, 216 125, 217 068, 219 656, 219 898, 220 288, 223 171, 224 885, 229 518, 232 219, 234 188, 234 433, 239 254, 264 161, 274 690, 276 679, 277 716, 278 716, 280 608, 281 351, 282 721, 289 976, 298 548, 288 688, 311 112. – *F. P.* 323 474, 330 753, 334 515, 340 812, 357 056, 361 319, 365 776, 394 586, 400 577, 434 501, 436 188, 436 590 (mit *Zus. P.* 15431, 16655), 438 718, 443 621, 446 449, 449 536, 451 156, 451 276, 453 569, 454 011, 454 061, 457 633, 458 979, 459 125, 461 900 (mit *Zus. P.* 18764), 467 164, 467 165, 473 256, 474 727, 477 735, 489 881, 498 536, 509 451, 510 576, 510 813, 512 248, 512 318, 513 566 (mit *Zus. P.* 25304), 514 774, 515 332, 515 491, 515 858, 518 391, 518 451, 519 795, 521 685, 521 997, 522 802, 537 158 (mit *Zus. P.* 24944), 541 821, 542 032, 542 098, 543 473, 543 555, 549 239, 549 603, 549 713, 551 741, 554 013, 554 180, 554 217, 557 087, 561 073, 564 931, 565 164, 571 271, 577 063, 577 914, 578 159, 578 219, 579 176, 579 319, 580 252, 581 523, 582 546, 582 547, 582 549, 584 869, 584 882, 587 552, 589 205 (mit *Zus. P.* 29673), 631 674, 636 725, 638 181, 658 992, 658 993, 658 994, 658 995. – *Holländ. P.* 371, 843, 1739, 2207, 3352, 7313, 8065, 8511, 8930, 8953, – *Kanad. P.* 227 876, 236 819. – *Norweg. P.* 33734, 33874. – *Ö. P.* 16112, 19037, 29835, 33678,

55764, 57715, 60450, 61811, 63635, 63722, 67113, 72215, 75044, 75455, 76721, 76731, 81937, 82163, 88649, 88651, 88652, 89148, 90035, 90036, 90341, 90806, 91347, 91988, 92470, 93304, 95766, 95769, 97122, 99193, 101 836. — *Schwed. P.* 49623, 53679, 54031. — *Schweiz. P.* 19135, 30322, 42306, 43016, 57506, 58883, 59380, 60741, 61381, 62314, 62315, 62810, 64191, 64900, 70123, 70124, 71019, 71447, 84599, 86010, 87368, 87369, 87535, 87536, 87736, 90461, 90660, 91827, 94412, 94414, 94415, 94416, 94418, 94419, 94420, 94421, 94422, 94836, 95355, 98759, 98760, 99009, 100 142, 101 360, 101 361, 101 362, 102 509, 102 510, 103 412, 106 179, 110 258. — *A. P.* 622 087, 716 778, 724 020, 722 016, 773 412, 792 888, 798 027, 816 404, 836 452, 849 823, 863 793, 896 715, 970 589, 1 045 731, 1 073 891, 1 102 237, 1 117 604, 1 121 903, 1 143 569, 1 200 774, 1 214 931, 1 226 178, 1 260 508, 1 280 338, 1 292 544, 1 367 603, 1 374 718, 1 375 823, 1 375 824, 1 376 672, 1 386 521, 1 387 882, 1 393 197, 1 393 198, 1 393 199, 1 399 587, 1 414 070, 1 419 714, 1 422 412, 1 425 654, 1 426 953, 1 449 380, 1 458 389, 1 463 793, 1 464 805, 1 471 513, 1 488 281, 1 509 338, 1 528 219, 1 534 382, 1 538 689, 1 545 144, 1 646 538, 1 646 625, 1 685 640.

e) Entschwefeln und sonstige Nachbehandlung. *D. R. P.* 175 636, 279 310, 360 945, 457 961. — *E. P.* 5730 [1904], 29711 [1912], 170 316, 187 942, 281 352, 295 488. — *F. P.* 340 812, 515 683, 541 554, 551 742, 655 729. — *Norweg. P.* 35076. — *Ö. P.* 19037, 82199, 91987, 95770. — *Schwed. P.* 53680. — *Schweiz. P.* 30322, 94417, 100 144. — *A. P.* 759 332, 773 412, 1 376 671, 1 404 535.

f) Chemikalienrückgewinnung. *D. R. P.* 252 179, 287 092, 322 461, 336 878, 338 291, 346 829, 355 836, 359 685, 368 969, 370 592, 372 353, 381 798, 388 791, 406 497, 411 600, 412 113, 419 665. — *E. P.* 1573 [1912], 170 817, 204 322, 217 685, 232 200, 234 039. — *F. P.* 449 457, 530 191, 559 515, 570 860, 575 633, 583 966. — *Norweg. P.* 30632, 33736, 34294. — *Ö. P.* 90805. — *Schweiz. P.* 58424, 91828. — *A. P.* 1 490 499.

Celluloseesterseiden im allgemeinen.

D. R. P. 428 883, 477 066. — *E. P.* 282 790, 282 793. — *F. P.* 638 897. — *A. P.* 1 645 915.

Celluloseacetatseide.

a) Celluloseacetat. *D. R. P.* 159 524, 196 730, 199 559, 201 910, 203 178, 363 997. — *E. P.* 139 232, 190 732, 196 641, 282 789, 282 791, 282 793. — *F. P.* 600 376, 619 699, 660 377, 660 394, 660 411. — *Ö. P.* 64085. — *A. P.* 1 681 103.

b) Spinnlösung. *D. R. P.* 151 918, 175 379, 188 542, 189 703, 220 228, 237 599, 237 718, 246 651, 255 704, 276 013, 357 707, 375 640. — *E. P.* 21628 [1901], 6751 [1905], 6554 [1909], 13464, 16932 [1910], 3139, 20979 [1911], 145 511, 149 319, 154 334, 182 166, 184 197, 184 671, 189 416, 198 392, 200 186, 203 599, 207 562, 209 125, 210 108, 213 631, 217 003, 217 287, 226 142, 226 309, 227 134, 227 146, 282 790. — *F. P.* 400 652, 418 309, 425 900, 498 726 (mit *Zus. P.* 21381), 501 700, 521 000, 521 370, 530 440, 553 546, 567 346, 574 626, 577 874, 601 547. — *Ö. P.* 53099, 80625. — *Schweiz. P.* 46329, 103 631, 113 144. — *A. P.* 712 200, 792 149, 922 340, 972 464, 988 965, 1 107 222, 1 156 969, 1 478 962, 1 544 810.

c) Spinnprozeß. *D. R. P.* 274 260, 287 073, 428 883. — *E. P.* 7341 [1903], 28733 [1904], 13872 [1914], 160 859, 165 519, 177 868, 179 234, 198 023, 219 333, 229 075, 233 342, 236 393, 238 842, 239 622. — *F. P.* 330 714, 350 442, 473 126, 474 163, 561 588, 578 141, 583 439, 587 222, 590 097. — *Schweiz. P.* 104 069, 108 464, 110 723. — *A. P.* 1 465 994, 1 467 493, 1 551 112, 1 551 791, 1 695 111.

d) Nachbehandlung. *D. R. P.* 198 008, 234 028, 286 173. — *E. P.* 7743 [1909], 20672 [1910], 259 266, 269 543. — *A. P.* 981 574, 1 074 092.

Celluloseätherseide.

a) Celluloseäther und deren Lösungen. *D. R. P.* 470 142, 475 214. — *E. P.* 6387 [1913], 181 393, 181 394, 181 395, 182 166, 209 125, 231 810, 282 790. — *F. P.* 459 972, 563 682, 567 346, 567 348. — *Ö. P.* 73001, 96996.

b) Fadenherstellung. *D. R. P.* 342 097, 352 191, 352 192, 430 009. — *E. P.* 174 660, 181 392, 224 405. — *F. P.* 537 650, 588 811, 657 522.

Seide aus anderen Celluloselösungen bzw. Celluloseverbindungen und Gemischen solcher. *D. R. P.* 72572, 82857, 113 786, 118 836, 118 837, 151 918, 189 703, 220 228, 155 745, 179 947, 210 778, 219 162, 219 163, 233 589, 240 751, 248 559, 265 852, 265 911, 353 662, 363 175, 385 962, 408 821, 443 095, 483 080. — *Belg. P.* 253 945. — *E. P.* 16805 [1884], 17901 [1897], 18260 [1899], 1850 [1901], 17501 [1902], 28712 [1904]. 19107 [1906], 858 [1908]. 15700 [1910], 309, 3973 [1911], 10430 [1912], 4966 [1913], 104 173, 122 527, 132 815, 212 864, 216 475, 217 166, 217 168, 231 801, 231 802, 231 805, 231 806, 231 807, 231 808, 231 809, 231 811, 236 281, 257258. — *F. P.* 217 557, 292 988, 368 766, 402 072, 413 787, 420 856, 424 621, 426 436, 443 133, 454 753, 471 471, 471 479, 489 330, 494 234, 529 175, 567 349, 649 576. — *Holländ. P.* 4847, 8351. — *Norweg. P.* 29748, 29763. — *Ö. P.* 11066, 20407, 42440, 49177, 54574, 54819, 60447, 66207. — *Schweiz. P.* 55344, 56146, 76329, 77322, 79809, 90460. — *A. P.* 571 530, 625 033, 646 799, 697 580, 1 028 748, 1 055 513, 1 082 490, 1 141 510, 1 218 954, 1 242 030, 1 301 652, 1 315 393, 1 348 731, 1 355 415, 1 471 699, 1 484 004, 1 497 321.

Seide aus anderen Substanzen (Gelatine, Casein u. s. w.).

D. R. P. 88225, 93795, 148 587, 170 051, 178 985, 183 317, 197 250, 202 265, 203 820, 211 871, 230 394, 236 907, 236 908, 238 843, 258 810, 258 855, 260 245, 260 812, 275 016, 281 877, 346 832, 357 707, 416 015, 416 670, 474 236, 476 005. — *Belg. P.* 249 325. — *E. P.* 67 [1857], 15522 [1894], 2713 [1897], 6700 [1898], 9482 [1901], 25296 [1904], 2441, 2455 [1905], 22753 [1907], 26155 [1908], 24110, 18315 [1910], 14266 [1911], 16615, 16616, 21586 [1912], 149 319, 205 532. — *F. P.* 248 830,

342 112 (mit *Zus. P.* 7824), 354 336, 354 942, 356 404, 356 508, 361 796, 382 859, 395 402 (mit *Zus. P.* 11354, 12620), 403 193, 431 052, 433 956. 435 156 (mit *Zus. P.* 15008), 440 846, 441 606, 444 462, 446 348, 446 349, 448 429, 521 000, 545 370, 649 980, 650 253. – *Kanad. P.* 234 353. – *Ö. P.* 28290, 40163, 40676, 53882, 62460, 62968, 63438, 64086, 70348. – *Schweiz. P.* 12728, 13972, 18042, 41005, 41555, 47266, 57738, 59641. – *A. P.* 594 888, 611 814, 625 345, 712 756, 836 788, 950 435, 984 539, 1 087 700, 1 316 854, 1 464 949.

Andere Kunstfadenformen.

a) Künstliches Roßhaar, Kunsthaar, Fäden mit Naturfasereinlage u. s. w. *D. R. P.* 125 309, 129 420, 181 784, 183 001, 186 766, 188 113, 189 140, 263 430. – *E. P.* 3898 [1898], 17759, 20461 [1900], 1284, 1745 [1905], 23683 [1906], 6766, 7126 [1908], 213 908. – *F. P.* 333 246, 351 206, 351 207, 370 741, 377 118 (mit *Zus. P.* 9067), 377 494, 392 868, 409 627 (mit *Zus. P.* 12938), 410 721, 424 428, 442 117, 461 544, 584 808, 271 517. – *Ö. P.* 5195, 8359, 29999, 32377, 33277, 33278, 33498. – *Schweiz. P.* 20433, 56107, 103 488. – *A. P.* 680 719, 713 999, 791 385, 791 386, 804 191, 856 857, 911 868, 1 010 222.

b) Kunststroh, künstlicher Hanfbast, Kunstbändchen, geschnittene Fäden, Gewebenachahmungen u. s. w. *D. R. P.* 55293, 137 255, 184 510, 200 509, 271 020, 365 451, 387 302, 450 924. – *E. P.* 10487 [1897], 9482 [1901], 7520 [1906], 13518 [1907], 6766, 7126 [1908], 5077 [1911], 159 868. – *F. P.* 363 782, 368 393, 377 118 (mit *Zus. P.* 9067), 384 751, 384 934, 393 412, 420 086, 430 939, 436 186, 436 187, 463 400. – *Ö. P.* 138, 33278, 33498, 33840, 58795. – *Schweiz. P.* 40674, 69514, 70719, 72044, 108 046. – *A. P.* 853 093, 911 868, 995 652.

c) Stapelfaser, Kunstschappe, Kunstbaumwolle u. dgl. *D. R. P.* 266 140, 302 611, 303 731, 312 304, 317 181, 318 741, 319 079, 319 280, 319 839, 333 174, 341 833, 342 223, 343 723, 343 926, 345 630, 349 461, 363 379, 370 444, 381 669, 385 158, 388 480, 389 394, 393 803, 402 405, 403 845, 405 002, 413 413, 438 236, 450 565. – *Belg. P.* 243 409. – *E. P.* 7748 [1910], 5386 [1912], 121 734, 135 205, 135 206, 147 585, 152 349, 152 350, 152 351, 158 340, 163 312, 165 164, 167 458, 178 151, 181 330. – *F. P.* 410 776, 429 679, 438 131 (mit *Zus. P.* 15399), 442 015, 447 068, 466 292, 518 409, 518 410 (mit *Zus. P.* 26297), 529 346, 531 523, 536 284, 545 680, 547 582, 637 309. – *Holländ. P.* 8739. – *Norweg. P.* 30398, 32408, 34532, 35320. – *Ö. P.* 55749, 88289, 89708, 92478, 98833. – *Schwed. P.* 34229. – *Schweiz. P.* 54646, 59118, 84238, 85532, 92664, 100 143, 100 443, 102 241. – *A. P.* 1 128 624, 1 164 084, 1 383 742, 1 428 246, 1 437 340, 1 437 341, 1 554 801, 1 660 123.

d) Hohlfäden, Luftseide u. s. w. *D. R. P.* 247 418, 328 050, 346 830, 367 972, 369 560, 370 471, 378 711, 467 241, 471 458, 479 794. – *E. P.* 17495, [1914], 100 631, 143 253, 189 638, 189 973, 214 197, 260 872. – *F. P.* 509 723, 542 243, 542 303, 548 061, 577 369, 621 181 (mit *Zus. P.* 33612). – *Norweg. P.* 33997. – *Ö. P.* 94842, 97502. – *Schwed. P.* 54974. – *Schweiz. P.* 73559, 94835, 100 140, 100 141, 108 045. – *A. P.* 1 394 270, 1 427 330, 1 464 048, 1 487 807, 1 544 631, 1 652 206, 1 707 164.

e) Entglänzte Fäden, metallisierte Fäden u. s. w. *D. R. P.* 137 461, 265 204, 446 486, 451 110. – *E. P.* 299 219, 299 291. – *F. P.* 627 043. – *Schweiz. P.* 72044. – *A. P.* 1 692 372.

f) Verschiedene Verwendungsarten. *D. R. P.* 232 887, 304 218. – *E. P.* 10186 [1910], 29030 [1911], 229 026. – *F. P.* 462 657, 471 323, 561 614 (mit *Zus. P.* 28718), 572 359. – *A. P.* 729 749.

Wirtschaftliches und Statistisches. Eingangs wurde schon darauf hingewiesen, daß die Kunstseide auch bezüglich ihrer Verwendung anfangs weniger als wirkliches Ersatzprodukt der Naturseide zu betrachten war. Tatsächlich ist es erst in den letzten Jahren zu einem eigentlichen Wettbewerb zwischen natürlicher und künstlicher Seide gekommen. Trotz der rapiden Entwicklung der Kunstseideindustrie hatte die Produktion und der Konsum der Naturseide anfangs keine Einbuße erfahren.

Die Weltproduktion an Naturseide betrug beispielsweise 1904: 21 145 *t*; 1912: 26 770 *t*; 1913/1914: 27 320 *t*; 1914/1915 fand ein Rückgang statt auf etwa 22 000 *t*, der aber lediglich durch die Verringerung der Produktion Ostasiens hervorgerufen ist, während Europa 1914/1915 eine merkliche Steigerung gegenüber dem Vorjahre, nämlich von 4245 *t* auf 4860 *t* aufweist. Aus späteren Jahren des letzten Jahrzehnts seien folgende Naturseideproduktionszahlen mitgeteilt:

Jahr	*t*	Jahr	*t*	Jahr	*t*
1922	32 500	1924	39 040	1926	44 140
1923	30 460	1925	39 070	1927	46 070

Diesen Werten stehen folgende Kunstseideproduktionszahlen gegenüber:

Jahr	*t*	Jahr	*t*	Jahr	*t*	Jahr	*t*
1896	600	1916	13 500	1923	44 200	1927	121 139
1907	2900	1920	18 000	1924	62 797	1928	158 455
1909	5000	1921	20 000	1925	83 000	1929	190 760
1913	9000	1922	36 121	1926	99 352		(geschätzt)

Wir sehen hier die kolossale Entwicklung der Kunstseidenfabrikation im Laufe des letzten Jahrzehnts. Das Jahr 1922 war das Jahr, in welchem die Naturseideproduktion von der Kunstseide überflügelt wurde.

Der prozentuale Anteil der Verfahren hat sich dabei im Laufe der Zeit vollkommen verschoben, wie folgende Tabelle zeigt, in welcher die Werte für die Jahre 1904, 1924, 1928 und 1929 nebeneinander gestellt sind:

	1904		1924		1928		1929	
	t	%	t	%	t	%	t	%
Kollodiumseide	2400	48	4 900	7,8	7 043	4,47	7 330	3,82
Kupferseide	1800	36	900	1,4	6 154	3,89	9 750	5,16
Viscoseseide	800	16	55 190	88,0	133 450	84,57	156 900	82,31
Acetatseide	—	—	1 800	2,8	11 154	7,07	16 780	8,77

Mit welchen Ziffern die einzelnen Staaten an der Weltproduktion beteiligt sind, zeigt folgende Zusammenstellung der Produktionszahlen aus den Jahren 1926, 1927, 1928 und 1929.

	1926		1927		1928		1929	
	t	%	t	%	t	%	t	%
Vereinigte Staaten von Amerika	28 379	28,58	31 972	26,93	44 307	28,07	59 557	33,08
England	11 565	11,67	17 597	14,82	23 582	14,94	21 995	12,21
Italien	15 873	15,99	16 326	13,75	20 408	12,93	22 675	12,60
Deutschland	11 791	11,62	14 058	11,83	19 501	12,36	19 954	11,08
Frankreich	7 936	8,01	9 307	7,84	13 605	8,62	17 233	9,57
Holland	6 122	6,19	7 483	6,30	8 163	5,17	9 070	5,03
Belgien	5 941	5,99	6 122	5,16	6 803	4,31	7 256	4,03
Schweiz	3 628	3,67	4 689	3,95	5 442	3,45	5 442	3,02
Japan	2 494	2,53	3 628	3,05	6 349	4,02	6 349	3,52
Polen	907	0,93	1 814	1,53	2 948	1,87	2 494	1,38
Österreich	1 587	1,62	1 587	1,34	1 814	1,15	1 814	1,01
Tschechoslowakei	1 270	1,30	1 587	1,34	1 361	0,86	1 814	1,01
Spanien	136	0,11	454	0,38	681	0,43	1 361	0,75
Ungarn[1]	—	—			299	0,19	317	0,18
Kanada	1 020	1,03	1 170	0,99	1 701	1,08	1 701	0,94
Brasilien[1]	—	—	·		363	0,23	453	0,25
Schweden[1]		--			150	0,10		--
Andere Länder	705	0,74	941	0,79	340	0,22	612	0,34

[1] Für 1926 und 1927 sind diese Staaten (Schweden auch für 1929) unter „andere Länder" einbezogen.

Die Kunstseideproduktion in Deutschland im Jahre 1928 soll sich nach Angaben des Manchester Guardian bzw. der Zeitschrift „Die Kunstseide" folgendermaßen auf die verschiedenen Fabriken verteilen:

Vereinigte Glanzstoffabriken und Tochtergesellschaften	8500	(9000)[1] t
I. G. und Tochtergesellschaften	4800	(6000) „
J. P. Bemberg und Tochtergesellschaften	2800	(2800) „
Fr. Küttner	3000	(3000) „
Spinnstoffabrik Zehlendorf	1500	(1500) „
Sonstige Fabriken	3200	(1400) „

Für den deutschen Import und Export der Jahre 1926—1929 an Kunstseideprodukten wurden folgende Mengen in *t* festgestellt:

	1926	1927	1928	1929
Import	45 295,47	9424,35	8578,00	9310,0
Export	3 657,50	4399,93	6226,10	8330,0

Daß dieser ungeheure Aufschwung der Kunstseidenindustrie im vergangenen Jahrzehnt den Unternehmungsgeist reizte und die Gründung einer ungeheuren Anzahl neuer Firmen im Gefolge hatte, ist leicht einzusehen. Die folgende Zusammenstellung enthält eine möglichst vollständige Übersicht über die gegenwärtig bestehenden Kunstseide produzierenden Firmen der verschiedenen Länder.

Deutschland. Vereinigte Glanzstoffabriken A. G., Elberfeld, mit der Stammfabrik in Oberbruch bei Heinsberg (Bezirk Aachen). Zu ihrem Konzern gehören in Deutschland folgende Werke: Ver. Kunstseidefabriken A. G. Frankfurt a. M. (Fabrik in Kelsterbach); Stapelfaserfabrik Jordan & Co., Sydowsaue; Bayerische Glanzstoffabrik, Obernburg; Glanzfäden A. G. Berlin (Fabrik in Petersdorf); Deutsche Celta A. G., Elberfeld.

Ferner sind die Vereinigten Glanzstoffabriken bei folgenden deutschen Firmen mitbeteiligt: Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Elberfeld (Fabrik in Merheim bei Köln); Neue

[1] Eingeklammerte Zahl ist der Zeitschrift „Die Kunstseide" (1929, S. 172) entnommen.

GLANZSTOFFWERKE A G (fruher G v GIESCHES ERBEN), Breslau, Fabrik in Kawallen (zusammen mit der hollandischen ENKA-Gruppe), ACETA G m b H, Berlin Rummelsburg (zusammen mit der *I G*), HOLKENSEIDE G m b H Barmen-Rittershausen (zusammen mit J P BEMBERG A G und *I G*)

J P BEMBERG A G, Barmen Ritterhausen (Fabriken in Barmen, Barmen-Oehde, Dormagen und Augsburg)

I G, Abteilung fur Kunstseide und Kunstfasern, Berlin Fusioniert mit der KOLN ROTTWEIL A G (Fabriken zur Herstellung von Viscoseseide in Wolfen, Premnitz, Rottweil und Bobingen, desgleichen zur Herstellung von Kupferseide in Barmen und Worringen (HÖLKENSEIDE und BEMBERG A G s o [1]), ferner von Acetatseide in Berlin-Lichtenberg (ACETA G m b H, s o [1]) Weiterhin besteht eine Interessengemeinschaft zwischen *I G* und der RHEINISCH-WESTFALISCHEN SPRENGSTOFF A G, Koln

FRIEDR KUTTNER A G, Pirna — SPINNFASER A G, Elsterberg i V — SPINNSTOFFABRIK ZEHLENDORF G m b H, Berlin-Zehlendorf — HERMINGHAUS & Co, G m b H, Elberfeld — SPINNSTOFFWERK GLAUCHAU A G, Glauchau i Sa — VISKOSE A G, Arnstadt i Thur — BORVISK KUNSTSEIDEN A G, Herzberg a H — NEUE BAUMWOLLSPINNEREI A G, Bayreuth (fabriziert Kunstseide vor allem fur eigenen Bedarf) — TEXTILCHEMISCHE WERKE A G, Hilden, Rhld (Tochtergesellschaft der Firma KAMPF & SPINDLER) — DEUTSCHE ACETATSEIDE A G RHODIASETA, Freiburg i Br (mitgegrundet von der SOCIETE POUR LA FABRICATION DE LA SOIE RHODIASETA, Roussillon bei Lyon) — CHEM FABRIK SILKA G m b H, Dresden (Tochtergesellschaft VON HEYDEN) — MEZ, VATER & SOHNE Freiburg i Br (Fabrik in Braunlingen, stellt Kunstseide vornehmlich fur den eigenen Bedarf her) — DANZIG POLNISCHE KUNSTSEIDE A G. (Grundung der CONT BORVISK CO).

Belgien FABRIQUE DE SOIE ARTIFICIELLE DE TUBIZE, Brussel Fabrik in Tubize — SOC GENERALE DE SOIE ARTIFICIELLE PAR LE PROCEDE VISCOSE, S A, Brussel, Fabrik in Alost — LA SETA (Fabrique de Soie Artificielle), S A, Brussel, Fabrik in Ecaussines-Carrieres — SOCIETE ANVERSOISE DE SOIE ARTIFICIELLE, S A, Antwerpen (Fabrik in Schooten bei Antwerpen) — FABRIQUE DE SOIE ARTIFICIELLE D'OBOURG, S A, Obourg les-Mons, Fabrik in Blanc-Misseron (Nordfrankreich) Zu ihr gehort die Gesellschaft TEXTILES BELGES, SOC AN, Obourg-les-Mons mit Fabrikanlagen am gleichen Ort — SOC ANON DE SOIERIES DE MARANSART, Couture-St Germain, Fabrik ebenda — FILSOIETIS, SOC AN, Gand (fruher Nouvelle Liniere du Canal)

England COURTAULDS LIMITED, LONDON Fabriken in Flint, Coventry und anderen Orten. Zu ihrem Konzern gehort die NUERA ART SILK CO LTD, London, mit Fabrikanlagen in St Helens, Lancashire — BRITISH CELANESE LTD, London, Fabrik in Spondon bei Derby und in Willesden — BRITISH ENKA ARTIFICIAL SILK COMPANY, LTD, London, Fabrik in Aintree bei Liverpool — BRITISH ACETATE SILK CORPORATION LTD Fabrik in Yorkshire (Acetatseide) — HENRY BRONNERT & Co, Manchester — BORVISK SYNDIKATE, LTD, Manchester — HARBENS (VISCOSE SILK MANUFACTURERS), LTD Golborne bei Warrington — BRANSTON ARTIFICIAL SILK COMPANY, LTD, Branston — APEX (BRITISH) ARTIFICIAL SILK, LTD, Stratford, Fabrik in Edmonton-N bei London — BRITISH VISADA, LTD, Littleborough Fabrik in Pyton Mill — LUSTRAFIL, LTD, NELSON, Fabrik in Valley Mills, Nelson, Lancs — ARTIFICIAL FILAMENTS SYNDICATE, LTD, Liverpool, Fabrikanlagen in Weston-Point, Runcorn Chesire — LINIUM PRODUCTS SYNDICATE LTD Nottingham, Fabriken in Friars Str, Lenton, Offices Osborne Chambers, Grimsby WESTERN VISCOSE SILK MILLS, LTD, Bristol, Fabriken in Bristol und Baston Hill — VISCOSE DEVELOPMENT COMPANY, LTD, Bromley Fabrik ebenda — BRITISH ARTIFICIAL SILK CO, LTD, London Fabrik in Sidcup — RAYON MANUFACTURING COMPANY, London, Fabrik in Ashstead — MELSO, LTD, London Fabriken in Sudbury und Great Cornard — BRYSILKA, LTD, Apperley Bridge bei Bradford — KIRKLEES ARTIFICIAL SILK MANUFACTURING CO, LTD, Tottington, Fabriken in Gloucester, Kirklees und Tottington — SUNSHEEN LIMITED, Liverpool, Fabriken in Gracehill Ballymena, Co Antrim — KEMIL, LTD, Manchester, Fabriken in Celta Mills, Fletton Peterborough — SCOTTISH ARTIFICIAL SILKS, LTD, Newton Fabriken in Kirkcudbright und Hyde — SCOTTISH AMALGAMATED SILKS, LTD, Fabriken in Hyde und Bentham — SCOTTISH TEXTILE TRUST, LTD, Glasgow, Fabrik in Alexandria a d Clyde — COTTON CELLULOSE CO, LTD Manchester, Fabriken in Cloughfold und Rawtenstall — NELSON SILKS, LTD, Lancashire — THOMAS TAYLOR AND CO, Manchester Fabrik Victoria Mills in Honley b i Huddersfield — ACETATE PRODUCTS CORPORATION LTD, Fabriken in Richmond, Leytonston und Slough — INTERN ARTIFICIAL SILK CO LTD, und ihre Tochtergesellschaft ALLIANCE ARTIFICIAL SILK CO, Lowestoft — BRITISH BEMBERG, LTD, London, Fabrik in Doncaster — BRITISH BREDA SILK COMPANY, LTD, London, Fabrik in Tottington bei Bury — BRITISH CUPRAMMONIUM SILK SPINNERS, LTD, Kendal — BRITISH NETHERLAND ARTIFICIAL SILK CO, London — CELLULOSE ACETATE SILK CO, LTD, Fabrik in Lancaster — NORTH BRITISH ARTIFICIAL SILK COMP LTD, Fabrik in Jedburgh — SUNBEAM ARTIFICIAL SILK, LTD, London — YORKSHIRE ARTIFICIAL SILK CO, Brighouse

Frankreich SOC DE LA SOIE ARTIFICIELLE DE BESANÇON, Paris, Fabrik in Besançon — LA SOCIETE FRANÇAISE DE LA VISCOSE, Paris, Fabrik in Arques la Bataille — SOC NATIONALE DE LA VISCOSE, Paris, Fabrik in Grenoble — LA SOIE ARTIFICIELLE (fruher LA SOCIETE LA SOIE ARTIFICIELLE GIVET), Fabrik in Givet — LA SOCIETE LA SOIE ARTIFICIELLE D IZIEUX, Lyon, Fabrik in Izieux — SOC AN DE LA SOIE DE ST CHAMOND in St Chamond — SOC FRANÇAISE DE TUBIZE Lyon, Fabriken in Venissieux und Grand-Quevilly — SOIE ARTIFICIELLE DE GAUCHY, Paris, Fabrik in Gauchy — SOCIETE NOUVELLE DE SOIE ARTIFICIELLE, St Aubun Jouxte Boulleng, Paris Fabrik in St Aubin — SOC LYONNAISE DE SOIE ARTIFICIELLE, Lyon, Fabrik in Decines — LA SOYEUSE FRANÇAISE, Paris, Fabrik in Rantigny — LA SOIE ARTIFICIELLE FRANÇAISE Rennes, Fabrik in Neuville — SOIE ARTIFICIELLE DE CAMBRAI Fabrik in Cambrai — SOIE ARTIFICIELLE D AMIENS, Paris, Fabrik in Amiens — LA SOIE ARTIFICIELLE DE MULHOUSE Fabrik in Mulhouse-Dornach — LA SOIE VAUBAN S A, Paris, Fabrik in Conde sur l Escaut — LA CELANESE FRANÇAISE, Lyon-Rouen, Fabriken in Lyon und Rouen — ALLEGRE MONDON & CO, Paris, Fabriken in Valence und

Avignon. – La Soie Artificielle de St. Etienne, Fabriken in St. Etienne und Neuville. – La Soie d'Argenteuil, Filature de Soie Artificielle, Fabrik in Argenteuil. – Soc. Française des Textiles Néo-Soie et Néo-Laine, Lille, Fabrik in Irigny. – Soc. An. des Textiles Synthétiques, Premilhat, Fabrik in Monlucon. – Soc. An. de la Soie de Feyzin-Lyon, Feyzin, Fabrik ebenda. – Soieries de Strassbourg, Soc. Anon., Fabrik in Straßburg. – La Société Française des Crins Artificielles, Paris, Fabrik in Saint-Just des Marais. – La Société Ardéchoise de la Viscose, Paris, Fabrik in Vals-les-Bains. – Soie Artificielle d'Alsace, Paris, Fabrik in Colmar. – Soie Artificielle du Sud-Est, Paris, Fabrik in Vaulx-en-velin (Rhône). – La Société Albigeoise de la Viscose, Albi, Fabrik daselbst. – Le Cuprotextile, S. A., Roanne, Fabrik daselbst. – Soc. Chimique des Usines du Rhone, Paris. Zu ihr gehört La Soc. pour la Fabrication de la Soie „Rhodiaseta", Roussillon, Fabriken in Péage de Roussillon und in Lyon. – Soc. des Textiles Chimiques du Nord et de l'Est (früher Soc. An. pour la Fabrication de la Soie Artificielle „Borvisk"), Fabrikanlage in Nevers. – La Soie Artificielle de Calais (Konzern Courtaulds, Limited, London), Fabrik in Coquelles bei Calais. – Soc. La Soie de Compiègne und dazugehörend: La Soie d'Aubenton, Soc. Anon., Paris, Fabriken in Aubenton und Claroix bei Compiègne. – Kullmann & Co., Soc. Anon., Mulhouse, Fabriken in Huttenheim und Benefield, Bas-Rhin. – Soc. An. de Filatures de Schappe, Lyon, Fabriken in Saint-Rambert en Bugey, Troyes, Le Vigan und anderen Orten. – Société Gillet et Dufour, Lyon, Nebensitz Paris. Fabriken in Cusset-Villeurbanne und in Bourg-les-Valence. – Roger Joly, Manufacture de Soies Artificielles, Neuilly-en-Thelle, Fabriken in Neuilly-en-Thelle und Villers-sous-Saint-Leu. – La Textile du Janon, S. A., Terrenoire. – A. Bethna, Manufacture de Soie Artificielle, Paris, Fabriken in Argenteuil und Brüssel. – La Soie de Valence, Fabriken in Valence und Avignon. – La Soie de Valenciennes, S. A., Sitz in Brüssel; Konzern der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, Fabrik in Valenciennes (Nordfrankreich). – Soie Charentaise (Soie et Laines Artificielles), Paris. – La Soie des Flandres, Fabrik bei Lille. – La Soie de Lille, Paris, Fabrik in Marquette-les-Lille.

Griechenland. „Etma" Soc. Anonyme de Soie Artificielle, Athen, Fabrik in Patissia, in welcher Viscoseseide hergestellt wird. – Société d'Acetose, Athen, Tochtergesellschaft der „Etma"; stellt Acetatseide her.

Holland. N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, Fabrik in Breda. – N. V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek „Enka", Arnhem. Fabriken in Arnhem, Ede und Hillegersberg-Rotterdam. – Drva AG., Gründung der „Enka" (Acetatseidefabrik).

Italien. „Snia Viscosa" (Società Nazionale Industria Applicationi Viscosa An.), Turin, Fabriken in Venaria Reale, Cesano Maderno, Pavia, Turin, Abadia di Stura; Konzernfirmen: Unione Italiana Fabbriche Viscosa, S. A., Fabrik in Venaria Reale; Società Italiana Seta Artificiale di Torino, Fabrik in Cesano Maderno; Setificio Nazionale, Turin, Fabriken in Ferrara und Padua. Zur „Varedo"-Gruppe im Snia-Viscosa-Konzern gehören die Firmen: Seta Artificiale Varedo S. A., Mailand, Fabriken in Varedo, Magenta u. a.; Soc. An. Seta Artificiale Ceriano, Mailand, Fabrik in Ceriano Laghetto; Soc. An. Seta Artificiale Aquila, Mailand, Fabrik in Aquila degli Abruzzi. – Società Generale Italiana della Viscosa, Rom, Fabriken in Rom und Padua. Zu deren Konzern gehören folgende drei Gesellschaften: Soc. Applicazioni Seta Artificiale, Fabriken in Cusano Milanino und Pedrengo; Società Supertessile, Rom, Fabrik in Rieti; Soc. An. Meridionale della Seta Artificiale, Fabrik in Neapel. – Zum Konzern der Niederländischen „Enka" gehört die Firma Soc. Anon. Italo Olandese Enka, Mailand, Fabriken in Palestro und in Pizzighettone. – La Soie de Chatillon, Soc. An. Italiana. Mailand, Fabrikanlagen in Chatillon, Ivrea, Vercelli, Rho, Parabiago, Pogliano. – Seta Bemberg, Soc. An., Mailand, Fabrik in Gozzano. – Soc. An., Cerli Industria Rayon, Mailand, Fabrik in Cusano Milanino bei Mailand. – Manifattura Seta Artificiale, Mailand, Fabriken in Casale Monferrato, Novara und Mailand. – Soc. An. Fibre Tessili Artificiale, Mailand, Fabrik in Piacenza. – Soc. Orsi Mangelli-Seta Artificiale Forli, S. A. F., Fabrik in Forli. – La Setvi. Italiana, Soc. An., Fabrikanlagen in Mailand und Elio. – „Viscosal" S. A., Mailand, Fabrik in Mailand. – Soc. An. Unioni Industrii Serichi di Brambilla, Introzzi & Co., Como, Fabrik in Como. – Soc. An. Braghenti & Co., Como, Fabrik in Como. – Soc. An. Ve. Me. Venegoni di Capitani, Mailand, Fabrik in Mailand. – La Serica S. A. Tessile Italiana, Mailand, Fabriken in Camnago lentato und Cucciaga. – Torcitura della Valcuvia, Mailand, Fabrik in Cuveglio. – Soc. An. Opifici Serici Riuniti S. Lucio Luigi Bevilacqua, Neapel, Fabrik in Sala di Caserta. – Soc. Rhodiaseta Italiana, Mailand, Fabrik in Pallanza.

Norwegen. Norsk Konstsilkefabrik, Oslo, Fabrik in Rygge bei Moss.

Österreich. Erste Österreichische Glanzstoff-Fabrik A. G., Wien, Fabrik in St. Pölten; Konzern der Elberfelder Glanzstoffabriken. – Gebr. Bader, Wien (s. unter Tschechoslowakei).

Polen. Myskowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu, Myszkow; Konzern der Fabrique de Soie Artificielle de Tubize, Brüssel. – Soc. Anonyme Fabrique de Soie Artificielle de Tomaszow, Warschau, Fabrik in Tomaszow-Mazowiecki; Konzern der Snia-Viscosa, Turin, und der Fabrique de Soie Artificielle de Tubize.

Rumänien. Prima Fabrica Romana de Matasa Artificiala S. A. R.; Konzern der Elberfelder Glanzstoffabriken.

Rußland. Moskauer Staatlicher Viggone Trust, Moskau, Fabrik in Mytischtschi bei Moskau. – La Soie de Moscou; Fabrik in Stolbojara. – Iskustwennoji Wolokno, Leningrad, Fabrik in Leningrad.

Schweden. Aktiebolaget Svenskt Konstsilke in Boras.

Schweiz. Soc. de la Viscose Suisse, Emmenbrücke, Fabriken in Emmenbrücke und Heerbrugg. – Steckborn Kunstseide A. G. (vorher Kunstseide-Vertriebsgesellschaft Steckborn; früher

„Borvisk" A. G.; Fabrik in Steckborn. – FELDMÜHLE A. G., Rorschach. – NOVASETA A. G., Arbon. – SOC. AN. VISCOSE, Rheinfelden. – CELTA HOLDINGGESELLSCHAFT, Basel (Luftseidefabrikation). – SYNTHETA A. G., Zürich (Acetatseide). – CONSORTIUM DE L'ACETOSE, Soc. An., Glarus.

Spanien. LA SEDA DE BARCELONA, Barcelona, Fabrik in Prat de Llobregat bei Barcelona. – FABRICA DE SEDA ARTIFICIAL DE VALDENOCEDA HIJOS DE ALFREDO ALDAY, Santander, Fabrik in Valenoceda. – SOC. ESPANIOLA DE SEDA VISCOSE, Barcelona. Zu ihr gehört die SOC. AN. DE FIBRAS ARTIFICIALES, Madrid, Fabrik in Blanes. – SEDA ARTIFICIAL ENKA, Barcelona.

Tschechoslowakei. BÖHMISCHE GLANZSTOFF-FABRIK SYSTEM ELBERFELD, Lobositz a. E.; Konzern der VER. GLANZSTOFFABRIKEN, Elberfeld. – ERSTE BÖHMISCHE KUNSTSEIDEFABRIK A. G., Theresienthal bei Arnau.

Ungarn. SARVARER KUNSTSEIDEFABRIK A. G. (Konzern der FABRIQUE DE SOIE ARTIFICIELLE DE TUBIZE, Brüssel, wo sich auch die Verwaltung befindet), Fabrik in Sarvar (Ungarn). – MAGYAROVARER KUNSTSEIDEFABRIK A. G., Magyarovar.

Vereinigte Staaten von Amerika. THE VISCOSE CO., Marcus Hook, Pennsylvanien. – INDUSTRIAL RAYON CORPORATION, New York, mit den Konzernfirmen: INDUSTRIAL FIBRE CORP. OF AMERICA, New York, Fabrik in Cleveland, und INDUSTRIAL FIBRE CORP. OF OHIO, INC., Cleveland. – *Du Pont*, Wilmington (Del.), Fabriken in Buffalo und Nashville. Zu ihrem Konzern gehört die Firma DU PONT RAYON CO., formerly Du Pont Fibresilk Comp., Buffalo, mit Fabriken in Buffalo und Old Hickory Nashville; ebenso die TUBIZE ARTIFICIAL SILK CO. (s. u.). – THE BELAMOSE CORPORATION, Rocky Hill (Conn.). – THE CELANESE CORPORATION OF AMERICA, New York, Fabrik in Amcelle bei Cumberland. – AMERICAN GLANZSTOFF CORPORATION, Elizabethtown (Tenn.). – ACME RAYON CORPORATION, Cleveland. – AMERICAN BEMBERG CORPORATION, New York, Fabrik bei Johnson City (Tenn.). – AMERICAN VISCOSE CORPORATION, Fabrik in Wolverhamton. – AMERICAN CHATILLON CORP., Rom (Georgia). – AMERICAN „ENKA" CORPORATION, Fabrik in Asheville (Nord-Carolina). – CHEMICAL CITY RAYON CORPORATION, St. Clair (Mich.). – DELAWARE RAYON CO.. New Castle, Fabriken in New Castle und Waynesboro (Virg.). – FURNESS CORPORATION, South Camden (N. Jers.). – THE AMOSKEAG, MANUFACTURING CO., Boston, Fabriken in Manchester, New Hampshire u. a. O. – KLIS RAYON CORPORATION OF AMERICA, Boston, Fabrik in Canton (Mass.). – LINCOLN MANUFACTURING CO., Fall River (Mass.), Fabrik in Jefferson. – LUSTRON COMPANY, Boston, – LYONS ARTIFICIAL SILK CO., Inc., Sellersville (Penn.), Fabrik in Pennsville (N. J.). – NAPON RAYON CORP., Clifton (N. Jers.), Fabrik in New Jersey. – RAYON SILK CO. OF AMERICA, Chester. – ROSLAND CORPORATION, Paterson (N. Jers.). – SHENANDOA RAYON CORP., Utica (N. Y.). – TUBIZE ARTIFICIAL SILK CO., of America, New York, Fabrik in Hopewell (Konzern von *Du Pont*; s. o.). – UNITED STATES RAYON CORP., New York, Fabrik in Brooklyn (N. Y.). – THE WELSBACH CO., Gloucester City (N. J.), Fabrik in Camden (N. J.).

Brasilien. E. MATARAZZO & CO., Sao Paolo, Fabrik in Sao Caetano.

Kanada. CANADIAN CELANESE COMPANY, LTD., Montreal, Fabrik in Drummondville (Quebec).

Japan. ASAHI KENSHOKU KABUSHIKI KAISHA, Osaka, Fabriken in Oaza-Nakasho, Zeze-Cho und Chigo-ken (Konzern der Vereinigten Glanzstoffabriken, Elberfeld). – TEIKOKU JINZO KENSHI KABUSHIKI KAISHA, Kobe, Fabriken in Hiroshima, Yonezawa und Iwakuni. – TOYO RAYON CO., auch ORIENTAL RAYON CO., LTD., Tokio, Fabriken in Ishiyama, Shiga-ken. – KANEGA-KANEGAFUCHI COTTON SPINNING CO., Tokio, Osaka, Kobe. – TOKYO JINZO KENSHI KAISHA, Tokio, Fabriken in Yoshi, Wara-Cho und Shizou Kaken. – DAY NIPPON BOSEKI KABUSHIKI KAISHA, Osaka. – NIHON RAYON CO., Osaka, Fabriken in Ujicho und Kyoto Fu. – MIYE ARTIFICIAL SILK CO., Mye Jinken, Fabrik in Tsu (Miye). – KAVAGOE JINKEN KABUSHIKI, Kavagoye Artificial Silk Co., Fabrik in Kawagoye (Saitama). – KURASHIKI KENSHOKU AG., Saidayi-cho, Fabrik in Sadai. – NIPPON KEORI, Fabrik in Nagoja (Aichi). – TOKYO SPINNING CO., Nagoya, Nakano-cho. – TEIKOKU-RAYON-EXPORT GES.

Nach einer Aufstellung im Manchester Guardian Commercial sind in der internationalen Kunstseideindustrie folgende Kapitalien investiert:

	1929	1928
	in 1000 £	
Vereinigte Staaten und Kanada	63 000	45 350
England	46 000	17 500
Italien	22 300	20 900
Deutschland	11 400	9 900
Frankreich	11 350	8 150
Niederlande	7 700	4 600
Belgien	2 550	2 100
Schweiz	1 450	1 350
Japan	4 400	3 100
Verschiedene Länder	2 600	1 700
	172 500	114 650

Hieraus folgt, daß im Jahre 1929 das in der Welt-Kunstseideindustrie investierte Kapital um fast $^1/_3$, auf 3450 Million. M. gestiegen ist. Von anderer Seite wird im Berliner Tageblatt angegeben, daß man in der Kunstseidenherstellung rechnen kann, daß pro 1 *kg* tägliche Produktion, also 300 *kg* Jahresproduktion, ein Anlagekapital von etwa 4000 M. erforderlich ist, so daß die heutige Weltproduktion von etwa 200 000 *t* schätzungsweise mit einem Betriebskapital von etwa 2800 Million. M. arbeitet.

Literatur: Allgemeines. P. ARNDT, Alte und neue Faserstoffe. Berlin 1918. – MOIS H. AVRAM, The Rayon Industry. New York 1927. D. Van Nordstrand Comp. Inc. – F. BECKER, Die Kunstseide. Halle 1912. – E. BRONNERT, Emploi de la cellulose pour la fabrication de fils

brillants, imitants la soie. Mülhausen 1909. — A. Chaplet et H. Roussel, Les succédanés de la soie. 1. Les soies artificielles. Paris. Gauthiers-Villars. — A. Chaplet, Les soies artificielles. 2. Aufl. Paris 1926. Gauthiers-Villars & Cie. — Clément et Rivière, Les matières plastiques et soies artificielles 1924. — W. Darby, Rayon, the synthetic fibre. 1926. — O. Faust, Kunstseide. 2. bis 3. Aufl. Dresden-Leipzig 1928. Th. Steinkopf. — J. Foltzer, La soie artificielle et sa fabrication. 2. Aufl. Cornimont, Vosges, 1909. — J. Foltzer, Artificial silk and its manufacture; translated by T. Woodhouse. 3. Aufl. London 1926. — H. Glafey, Rohstoffe der Textilindustrie. 2. Aufl. Leipzig 1911. — L. Gueneau, La soie artificielle. Paris 1928. — E. Greiffenhagen, Kunstseide. Berlin 1928. L. Schottländer & Co. — A. J. Hall, The chemistry and technology of artificial silk. 1928. — R. O. Herzog, Kunstseide (Bd. VIII der „Technologie der Textilfasern"). Berlin 1927. J. Springer. — E. Heuser, Künstliche Seide (Muspratts Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, III, 2). Braunschweig 1917. — V. Hottenroth, Die Kunstseide. 2. Aufl. 1929. S. Hirzel, Leipzig. — v. Kapff, Über Wolle, Baumwolle, Leinen, natürliche und künstliche Seide. Leipzig 1910. — Ley-Raemisch, Technologie und Wirtschaft der Seide. — W. Massot, Textilindustrie. 2. Aufl. Berlin 1920. — F. Nashmit, The artificial silk handbook. London 1927. — T. Raabe, Die Kunstseide. 1922. — F. Reinthaler, Die Kunstseide. Berlin 1926. J. Springer. — Ristenpart-Herzfeld, Chemische Technologie der Gespinstfasern. Berlin 1923—1928. M. Krayn. — H. Silbermann, Die Seide, ihre Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1897. — H. Stadlinger, Das Kunstseidentaschenbuch. Berlin 1929. Finanz-Verlag. — H. Süvern, Die künstliche Seide. 5. Aufl. Berlin 1926. J. Springer. — Fr. Tobler, Textilersatzstoffe. Dresden 1917. — W. Weltzien, Chemische und physikalische Technologie der Kunstseiden. Leipzig 1929. — P. Willems, La seda artificial. Übersetzt von M. Rodriquez-Navas. Madrid 1905. — E. Wheeler, The manufacture of artificial silk. London 1928. Chapman & Hall. — O. N. Witt, Die künstlichen Seiden. Berlin 1909. Simion Nachf. — Th. Woodhouse, Artificial silk, its manufacture and uses. 1927.

Geschichte, Wirtschaft und Statistik. H. N. Casson, The story of artificial silk. London 1928. — A. Hard, The silk and rayon, direktory and Buyers Guide of Great Britain. Manchester 1928. — The Artificial Silk Handbook. 3. Aufl. Manchester and London 1928. John Heywood, Ltd. — M. Hölken, Die Kunstseide auf dem Weltmarkt. Berlin 1926. J. Springer. — A. Jaumann, Die Kunstseide im Handel und Gebrauch. Hannover-Berlin. — A. Kertesz, Die Textilindustrie Deutschlands im Welthandel. Braunschweig 1915. — Derselbe, Die Textilindustrie sämtlicher Staaten. Braunschweig 1917. — C. Königsberger, Die deutsche Kunstseiden- und Kunstseidenfaserindustrie in den Kriegs- und Nachkriegsjahren. Diss. Köln 1925 und Berlin 1925. W. de Gruyter & Co. — Loewy, Die deutsche Kunstseiden- und Stapelfaserindustrie. Diss. Hamburg 1920. — C. J. Mossner, Handbuch der internationalen Kunstseidenindustrie. Berlin 1928. Finanz-Verlag. — Schlesinger-Trier (Bankhaus), Die Kunstseidenindustrie, ihre Entwicklung und Zukunftsaussichten. Berlin 1927. — N. Stern, Die Weltpolitik der Weltmode. Stuttgart 1917. — Tacken, Wirtschaftliche Entwicklung der deutschen Kunstseidenindustrie. Diss. Köln 1923. — H. van der Upwich, Die Geschichte und die Entwicklung der rheinischen Samt- und Seidenindustrie. Krefeld 1922. — Völkerbund (Soc. des nations): L'industrie de la soie artificielle. Genf 1927.

Rohmaterial. Cellulose im allgemeinen: Beltzer und Persoz, Les martières cellulosiques. — Bersch, Cellulose, Celluloseprodukte u. s. w. Hartlebens Verlag. — Cross und Bevan, Cellulose. — Dieselben, Researches on cellulose 1895—1910; fortgesetzt für die Jahre 1920—1921 von Cross und Dorée. Longmanns, Green & Co., London. — V. Grafe, Die Textilien. Chemische Technologie der Cellulose. — E. Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie. 3. Aufl. Berlin 1928. Gebr. Bornträger. — P. Karrer, Polymere Kohlehydrate. Leipzig 1926. Akademische Verlagsgesellschaft. — Piest, Die Cellulose. Stuttgart 1920. — H. Pringsheim, Polysaccharide. 2. Aufl. Berlin 1923. J. Springer. — A. W. Schorger, The chemistry of cellulose and wood. New York und London 1926. Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc. — Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Diss. Darmstadt. — Schwalbe, Chemie der Cellulose. Gebr. Bornträger, Berlin. — H. Wenzl, Zellstofferzeugung mit Chlor. Berlin 1927. Gebr. Bornträger. — Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches. — R. Zsigmondy, Kolloidchemie. 5. Aufl. Leipzig 1925. Verlag Spamer.

Baumwolle s. Bd. II, 135.

Holz und Holzcellulose s. Bd. VI, 141, Holz und Holzstoffe Bd. VI, 191.

Trocknen, Bleichen, Schlichten, Appretieren usw. Bottler, Bleich- und Detachiermittel der Neuzeit. — F. Heermann, Technologie der Textilveredelung. 2. Aufl. Berlin 1926. J. Springer. — K. Kretschmer, Die Schlichterei in ihrem ganzen Umfang. 2. Aufl. Wittenberg 1928. A. Ziemsen. — Knecht-Rawson-Löwenthal, Handbuch der Färberei der Gespinstfasern. — Nussbaum und Ebert, Elektrolytbleiche. — Schneider, Bleicherei, Wäscherei, Karbonisation. — Theis, Die Strangbleiche.

Cellulosenitrat und Kollodiumseide. H. Ambronn, Optisches Verhalten der Cellulose bei der Nitrierung. — R. Escales, Die Schießbaumwolle. — Guttmann, Schieß- und Sprengmittel 1900. — C. Häussermann, Die Nitrocellulosen. Braunschweig 1914. — Klötz, Le celluloid et les soies artificielles. Dunod 1904. — E. C. Worden, Technology of celluloseesters. Bd. i. 1921. Eschenbach Printing Comp., Easton, Pa. — H. Ambronn, Dissertation. Jena 1914.

Kupferammoniakseide. J. Foltzer, s. unter Allgemeines, ebenso die übrigen beim allgemeinen Teil angegebenen Handbücher.

Viscose und Viscoseseide (auch Alkalicellulose). J. Eggert, Die Herstellung und Verarbeitung der Viscose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidefabrikation. Berlin 1926. Verlag J. Springer. — O. Kausch, Der Schwefelkohlenstoff, seine Eigenschaften, Herstellung und Verwendung. 1929. — B. M. Margosches, Die Viscose. Leipzig 1906. — G. Sandoz e G. Tocco, Fabbricazione dei tessuti artificiali col procediamento della viscosa (Seta artificiali. 1927). — E. Wurtz, Die Viscosekunstseidefabrikation, ihre Maschinen und Apparate. Leipzig 1927. — A. L. Wykes, The working of viscose silk. 1926.

Celluloseacetat und Celluloseacetatseide. CHARLES E. MULLIN, Acetate silk and its dyes. New York 1927. Van Nostrand und London 1928. Constable & Co., Ltd. — V. E. YARSLEY, Über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften der Celluloseacetate. Berlin 1928.

Färben s. Färberei, Bd. V, 3.

Eigenschaften und Untersuchung. AMBRONN-FREY, Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1926. — R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927. J. Springer. — P. HEERMANN, Mechanische und physikalisch-technische Textiluntersuchungen. 2. Aufl. Berlin 1923. J. Springer. — A. HERZOG, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. — Derselbe, Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigsten Faserstoffe. — Derselbe, Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide. Berlin 1924. J. Springer. — v. HÖHNEL, Mikroskopie der Faserstoffe. — A. JENTGEN, Laboratoriumsbuch für die Kunstseiden und Ersatzfaserstoffindustrie. Halle 1923. W. Knapp. — H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926. Joh. Ambrosius Barth. — W. OSTWALD, Farbkunde. Leipzig 1923. — M. RENKER, Bestimmungsmethoden der Cellulose. — SCHWALBE-SIEBER, Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie. 2. Aufl. J. Springer, Berlin.

Verarbeitung und Verwendung. A. JAUMANN, Die Kunstseide im Handel und Gebrauch. Hannover-Berlin. — G SANDOZ e G. TOCCO, Fabbricazione dei tessuti artificiali col procediamento della viscosa (Seta artificiali), 1927.

Eine sehr umfangreiche Zusammenstellung der Literatur über Kunstseide einschließlich der Zeitschriftenliteratur findet sich in dem Buch von V. HOTTENROTH, Die Kunstseide. 2. Aufl. Leipzig 1929, S. Hirzel. *V. Hottenroth.*

Kunstseidenblau G, R (*Ciba*) sind Farbstoffe für streifige Viscose. *Ristenpart.*

Kunstseidenschwarz ist die Bezeichnung für verschiedene substantive Azofarbstoffmarken (*Ciba, Geigy, I. G.*), die ein direktes volles Schwarz auf Kunstseide, mit Ausnahme von Acetatseide, ergeben. *Ristenpart.*

Kunststeine sind Bausteine oder Steinmassen, welche aus einem ursprünglich weichen, formbaren Stoff durch steinartige Erhärtung entstehen. Die steinartige Erhärtung ist die Folge chemischer oder physikalischer Veränderung und wird herbeigeführt entweder 1. durch Brennen, also Wasseraustreibung oder 2. durch Anmachen mit Wasser, also durch Wasseranlagerung.

1. Das Brennen von Steinen ist schon seit Jahrtausenden bekannt. Es führt zu den aus Lehm hergestellten und bei hoher Temperatur gebrannten Ziegelsteinen oder Backsteinen sowie zu Töpferwaren, Fliesenplatten u. s. w.

Obwohl auch diese Steine Kunststeine sind, da sie aus einem künstlichen Aufbereitungsgang hervorgehen, ist es nicht üblich, sie als Kunststeine zu bezeichnen; sie werden unter Tonwaren abgehandelt. Dagegen nennt man alle diejenigen Steine und Steinmassen Kunststeine, die entstehen unter

2. Anlagerung von Wasser an Mineralstoffe. Die Anlagerung ist nur dann vorhanden, wenn die Mineralstoffe vorher in einen Zustand übergeführt sind, in dem sie eine große chemische Verwandtschaft zu Wasser haben. Dieser Zustand läßt sich nur erreichen durch Brennen. Demgemäß sind alle Stoffe, die überhaupt für die Kunststeinherstellung in Betracht kommen, gebrannt. Es ist aus ihnen also durch gewaltsame Einwirkung von Feuer entweder Wasser (z. B. bei Gips) oder Kohlensäure (z. B. bei Kalk) ausgetrieben, oder ihr Aufbau ist durch diese Feuereinwirkung so verändert, daß sie Wasser anzulagern vermögen (Zement). Alle Rohstoffe für Zement befinden sich also in einem durch die Brenneinwirkung erzwungenen labilen Zustande, der bei Wassereinwirkung unter Erhärtung in den stabilen Zustand übergeht.

Zum Zwecke einer raschen Übersicht für die Praxis ist es nützlich, die Kunststeine in zwei große Gruppen zu teilen und zu unterscheiden:

I. Nichtwasserbeständige Kunststeine,

II. wasserbeständige Steine.

Die Steine nach I bestehen aus Bindemitteln, die nicht „hydraulisch" zu erhärten vermögen, wie Gips, Magnesia.

Die Kunststeine unter II, die wasserbeständigen Steine, entstehen durch Kalksilicatbildung oder durch Kalkaluminatbildung. Die Kalksilicate und Kalkaluminate sind verhältnismäßig wasserunlöslich, und die mit ihnen gebundenen Steine haben

deshalb eine hohe Widerstandskraft gegen die lösende Wirkung des Wassers, die so weit geht, daß derartige Steine sogar unter Wasser zu entstehen vermögen. Diese Art des Entstehens einer Kunststeinmasse unter Wasser nennt man hydraulische Erhärtung.

I. Nichtwasserbeständige Kunststeine.

A. Gips als Bindemittel. Gips erstarrt nach Zusatz von Wasser zu einem je nach der Gipsart mehr oder weniger festen Gestein. Dieses zeichnet sich vor den anderen Bindemitteln (Magnesia oder Zement) dadurch aus, daß die entstehenden Erhärtungsprodukte verhältnismäßig porös, also wärmehaltend und schallsicher sind. Bei der Erhärtung vermag aber der Gips nur verhältnismäßig wenig Magerungsstoffe einzuschließen, während die anderen Bindemittel recht erhebliche Mengen solcher Zuschläge, wie Kies für Zement, Holzmehl für Magnesia, vertragen. Demgemäß wird auch der Gips fast rein, d. h. allein verarbeitet, und ihm werden nur geringe Zuschlagsmengen (Sand bei Estrichgips, Kokosfasern bei Gipsdielen) einverleibt.

Die Erhärtung des Gipses beruht auf folgendem Vorgange: Der in der Natur vorkommende Gipsstein hat 2 *Mol.* H_2O Wasser chemisch gebunden. Durch Erhitzen gelingt es, dieses Wasser aus dem Gipsstein auszutreiben. Das so entstandene Brennprodukt versucht, dieses gewaltsam ausgetriebene Wasser wieder an sich zu reißen, und wenn ihm dieses Wasser als Anmachwasser geboten wird, lagert es die vorher ausgetriebene Wassermenge wieder an und erhärtet bei diesem Vorgang.

Es gibt zwei Arten von gebranntem Gips, je nach der Temperatur, die bei der Wasseraustreibung angewendet wurde, u. zw. den Stuckgips, der aus Gipsstein besteht, welcher nur auf 120—170° erhitzt worden ist, und den Estrichgips, den man aus dem gleichen Gipsstein wie den Stuckgips erhalten kann, wenn man mit diesem Gipsstein auf Rotglut, also ungefähr auf 800—1000°, erhitzt. Beide Gipsarten führen bei der Erhärtung zu chemisch den gleichen Endergebnissen, nämlich zu einem Gips mit 2 *Mol.* H_2O. Der Stuckgips gibt hierbei ein verhältnismäßig weiches Erzeugnis unter schneller Erhärtung in wenigen Minuten und Aufnahme von 60—80% Wasser, während der Estrichgips, der im Verlaufe längerer Zeit fest wird, nur 35—40% Wasser aufnimmt und zu einem härteren Kunststein führt.

1. Der Stuckgips. Der Stuckgips wird besonders für Stuckarbeiten, Dielenherstellung und Formenfabrikation verwendet. Es gibt den gewöhnlichen Stuckgips, wie er bei Herstellung von Zimmerdecken u. s. w. Verwendung findet, außerdem den sog. Formgips, der zum Abguß von Modellen aller Art für die Herstellung von Kunststeinformen u. s. w. gebraucht wird, und schließlich noch den Alabastergips, der für besonders feine Arbeiten in Anwendung kommt. All diese Gipsarten haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie außerordentlich schnell fest werden und viel Wasser brauchen. Man darf deshalb nicht den Gips mit Wasser anrühren, sondern muß den Gips in Wasser hineinschütten, u. zw. in solchen Mengen, bis der entstandene Brei die gewünschte Dickflüssigkeit erreicht hat. Sollen Füllstoffe angewendet werden, was, wie gesagt, nur in viel geringerem Umfange möglich ist als bei anderen Bindemitteln, so muß man diese zuerst mit Wasser einrühren und dieser Mischung den Gips hinzufügen. Die fertigen Gipsarbeiten können durch zahlreiche Verfahren gehärtet werden. Entweder kann man die Härtungsmittel, wie Borax, Alaun, Zinksulfat, schon dem Anmachwasser zufügen, oder man kann die fertigen Gegenstände in wässerige Lösungen der genannten Salze hineintauchen. Borax, Alaun und andere Härtungsmittel haben noch den Vorteil, daß sie beim Zusatz zum Anmachwasser die sehr kurze Bindezeit des Gipses verlängern. Es ist auch möglich, den Alaun oder die sonstigen Salze bereits dem Gipsstein zuzufügen, u. zw. ungefähr 1 Tl. Alaun auf 12 Tl. Gipsstein, worauf dann die Masse wie üblich gebrannt wird.

Wie schon in der Einleitung gesagt, ist Gips wasserlöslich, also nicht sehr wetterbeständig. Eine Erhöhung der Wetterbeständigkeit erreicht man dadurch, daß man Stuckgips mit einer pulverisierten Schmelze aus Borax und Magnesia mischt.

Der Stuckgips dient in sehr großem Umfange zur Herstellung von Kunststeinen, u. zw. besonders für Gipsdielen. Diese Gipsdielen sind Gipsplatten, welche durch eingelagerte Schilfhalme, Kokosfasern u. dgl. verstärkt sind. Die eingelagerten pflanzlichen Stoffe nehmen bei mechanischer Beanspruchung der Gipsdielen die Zugfestigkeiten auf und führen auf diese Weise zu einer erheblichen Widerstandsfähigkeit der fertigen Dielen. Vor anderen Baustoffen zeichnen sich die Gipsdielen durch große Leichtigkeit und ferner durch bedeutende Wärmehaltung aus. Außerdem lassen sie sich leicht und schnell verarbeiten und werden deshalb zur Herstellung von Trennwänden, Decken u. s. w. viel gebraucht (Abb. 42).

Aus Stuckgips werden außerdem noch Formstücke der verschiedensten Art hergestellt, die gleichfalls zum Verkleiden von Wänden oder zur Herstellung derartiger Wände dienen. Auch sie haben den Vorteil, daß sie nach der Erhärtung schnell versandt werden können und daß ihr Gewicht sehr gering ist, so daß sie einen verhältnismäßig weiten Transport leicht ertragen.

2. Estrichgips. Der aus dem gleichen Rohmaterial wie der Stuckgips durch höheres Brennen (900°) hergestellte Estrichgips kommt gewöhnlich gröber gemahlen in den Handel als der Stuckgips und erhärtet nur sehr langsam (12—48^h). Trotz dieser langsameren Erhärtung wird der Estrichgips viel fester als der Stuckgips und kann deshalb zur Herstellung von Fußböden, Bausteinen u. s. w. Verwendung finden. Wie schon der Name sagt, wird der Estrichgips besonders zur Herstellung von Fußböden verwendet, die man zweckmäßig auf eine Sand- oder Schlackenlage verlegt. Besondere Bedeutung hat der Estrichgips auch als Unterlage für Linoleum. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß nicht vor Ablauf einer Dauer von 4 Wochen das Linoleum aufgeklebt wird. Als zweckmäßige Stärke wählt man bei Linoleumunterlagen 3 *cm*, für Küchen, Keller, Waschhäuser u. s. w. 4—5 *cm* und für vielbeanspruchte Räume in Fabriken 6 *cm*.

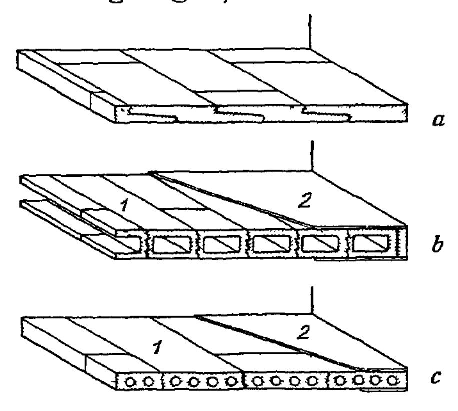


Abb. 42. Wandkonstruktionen aus Gips. *a)* Gipsschenkelplatte; *b)* *1* Deha-Gipsstein, *2* Abglättung; *c)* *1* Gipsdiele, *2* Gipsputz.

Die Herstellung von künstlichen Steinen in Form von Winkelsteinen, Quadern u. dgl. kommt für Estrichgips kaum in Betracht.

3. Marmorzement. Dieses häufig zur Ausführung von Bauarbeiten in den Handel gebrachte Produkt ist meist nichts anderes als ein veredelter Gips, dem Salze, um seine Festigkeit zu erhöhen, zugemischt sind. Auch der fertig veredelte Mamorzement kann durch Enkaustieren noch weiter gehärtet werden, wie dies natürlich auch bei anderen Gipssorten möglich ist. Als Veredlungssalze in diesem Sinne seien Alaun, Zinksulfat, Eisenvitriol, Calciumchlorid, Bariumchlorid und die Fluate genannt. Der Marmorzement dient häufig zur Herstellung von Wandbelägen an Ort und Stelle (Kunstmarmor). Er wird aber auch fabrikmäßig verarbeitet für die Herstellung von Platten und kunstgewerblichen ähnlichen Gegenständen. Ein Pressen dieser Platten findet im allgemeinen nicht statt; sie werden gegossen und können nach der Herstellung noch weiter durch Imprägnierung mit Borax und ähnlichen Lösungen behandelt werden. Die Verfahren für derartige Behandlungen sind so zahlreich, daß sie hier nicht annähernd geschildert werden können. Die beträchtliche Reaktionsfähigkeit des Gipses gestattet hier noch in erheblichem Umfange Abänderungen und Verbesserungen der bereits bestehenden zahlreichen Rezepte und Verfahren (s. unter Literatur SCHOCH, LEHNER, E. PROBST).

B. Magnesiahaltige Bindemittel. Die Erhärtung aller magnesiahaltigen Bindemittel beruht auf der Eigenschaft der gebrannten Magnesia, also des Magnesiumoxydes, sich mit anderen Salzen 2wertiger Basen zu festwerdenden, steinartig erhärteten Verbindungen absättigen zu können. Das Magnesiumoxyd wird hergestellt aus dem Mineral Magnesit durch Brennen, bis fast alle Kohlensäure entwichen ist, und Mahlen des Brennproduktes auf Mehlfeinheit. Das so entstehende Pulver, das weiß oder rosa bis gelb ist, ist ein rasch verderbendes Erzeugnis, das bald nach der Mahlung verarbeitet werden muß. Gewöhnlich wird dieses Pulver fälschlicherweise Magnesit genannt, obwohl es eigentlich gar kein Magnesit, sondern gebrannte Magnesia ist. Zu den Salzen, mit denen die gebrannte Magnesia steinartig erhärtet, gehört in erster Linie das Magnesiumchlorid. Es dient zur Herstellung des SOREL-Zementes und des Steinholzes. Auch aus Mischungen von Magnesiumoxyd mit kohlensaurem Kalk kann man erhärtende Massen herstellen, ebenso aus Magnesiumoxyd und kieselsauren Salzen.

1. SOREL-Zement, Steinholz. Weitaus die wichtigste Rolle für die Herstellung von steinartig erhärteten Massen aus Magnesia spielt der SOREL-Zement, der dadurch erhalten wird, daß man die Magnesia mit einer Magnesiumchloridlösung von ungefähr 18% Gehalt an wasserfreiem Magnesiumchlorid (etwa 20° *Bé*) anmacht. Das Gemisch bindet in wenigen Stunden ab und hat bereits nach 24^h steinartige Härte erreicht. Die Festigkeit wird so groß wie die eines normalen Normenzements. Dem Portlandzement gegenüber hat aber der SOREL-Zement noch den großen Vorzug, daß er außerordentlich große Mengen von Zuschlagstoffen besonders organischer Natur in sich aufzunehmen vermag. Während Normenzement zusammen mit Sägemehl, Lederabfällen, Jutefasern od. dgl. nicht erhärtet, bindet eine Mischung dieser organischen Stoffe mit SOREL-Zement zu einem festen und zähen Erzeugnis ab. Aus dem SOREL-Zement lassen sich alle möglichen Formmassen darstellen; ebenso kommt die Magnesia, mit Quarz in ungefähr gleichem Verhältnis gemischt, zum Einfugen von Steinen in den Handel. Diese Anwendungsarten sind aber von geringer Bedeutung, denn den weitaus größten Teil der erzeugten Magnesia nimmt die Steinholzherstellung in Anspruch. Das Steinholz kann entweder zu Formsteinen, Platten u. dgl. verarbeitet werden durch einfaches Einstreichen der Massen in Formen, oder es ist möglich, an Ort und Stelle die Kunststeinmassen selbst herzustellen. Als Zuschlagstoffe nimmt man gewöhnlich Sägemehl. Wichtig ist, daß Eisenteile, die mit dem Kunststein in Berührung kommen, geschützt werden, da das Magnesiumchlorid leicht Rosterscheinungen herbeiführt (s. Steinholz).

2. Magnesia und kohlensaurer Kalk. Wenn man die gebrannte Magnesia mit kohlensaurem Kalk (z. B. Kreide) in feingemahlenem Zustande zusammenbringt und die Mischung mit Wasser anfeuchtet, so findet eine Umsetzung statt, die gleichfalls zu steinartiger Erhärtung führt. Am besten wird die zu einem weichen Teig angemachte Masse sofort nach der Herstellung in Formen gedrückt und dann der Erhärtung überlassen. Die fertigen Formlinge können mit Wasser angefeuchtet werden, wobei sie noch nacherhärten. Sie haben gegenüber dem Steinholz den Vorzug, daß sie erheblich wasserbeständiger sind, da sie nicht das leicht auslaugbare Magnesiumchlorid enthalten.

3. Magnesiumoxyd und Kieselsäure. Der natürliche Meerschaum ist ein Magnesium-Silicat. Man kann dieses Silicat auch selbst herstellen, indem man Magnesiumoxyd und ein kieselsaures Salz zusammenbringt oder, indem man Magnesiumsulfat und Wasserglas mischt, wobei man auch noch als Füllstoff feines Quarzmehl verwenden kann. Auch dieses Verfahren hat bloß für die Herstellung kleinerer Kunst- und Gebrauchsgegenstände Bedeutung. Große Formstücke können auf diese Weise rationell nicht angefertigt werden. Es gibt für diese verschiedenen Steinarten aus Magnesiumoxyd und anderen Salzen tausenderlei von Rezepten, bezüglich deren auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen werden muß.

Literatur: FASSE, Das Steinholz, Baumarkt. Leipzig 1921. – Derselbe, Bauuntergrund für Steinholz. Selbstverlag 1924. – Derselbe, Die Steinholzfußböden. Selbstverlag 1927. – R. GRÜN, Über Steinholz. Baumarkt **1925**, S. 1009. – Derselbe, Magnesit und Lauge als Rohstoffe für die Steinholzherstellung. Baumarkt **1929**, Nr. 18/20. – MÜLLER, Ausführliche Anleitung für die Herstellung und Verwendung von Kunstholz resp. Steinholz. Selbstverlag, Gommern 1908. – SCHERER, Der Magnesit. Wien 1908. – STEWART, Magnesia Cements and Concretes, International Critical Tables. Bd. II, 1927, S. 124/129. – Derselbe, Abhandlung über das Thema Steinholz. Baumarkt **1923**.

C. *Kalk als Bindemittel.* Wenn man nur gebrannten, gelöschten Kalk als Bindemittel verwenden würde, erzielte man nichtwasserbeständige Kunststeine, da bekanntlich der Kalk die Bindung der Zuschläge zunächst durch Austrocknen bewirkt und erst im Verlaufe sehr langer Zeiträume entweder mit der Kohlensäure der Luft oder mit der Kieselsäure der Zuschläge, falls normale Sande verwendet werden, wasserbeständige Verbindungen eingeht. Man arbeitet deshalb bei der Kunststeinherstellung niemals mit reinem Kalk allein, sondern man setzt dem Kalk stets reaktionsfähige Kieselsäure, beispielsweise in Form von Hochofenschlacke, Ziegelmehl, Puzzolane, Traß u. dgl. zu, um hydraulische Erhärtung zu bewirken, oder man bringt zum mindesten die Steine in eine Kohlensäureatmosphäre. Das letztere Verfahren hat sich aber nicht einzubürgern vermocht, da die erzielten Festigkeiten zu gering sind. Demgemäß sind die Bindemittel, die unter Verwendung von Kalk in eben beschriebener Weise hergestellt werden, unter II *A* besprochen.

II. Wasserbeständige Kunststeine.

Wasserbeständige Kunststeine können aus hydraulisch erhärtenden Bindemitteln oder aus Kalk hergestellt werden, wenn diesem Kalk gleichzeitig Kieselsäure in solcher Weise zugeführt wird, daß der Kalk mit dieser Kieselsäure zu reagieren vermag. Im letzteren Falle bildet der Kalk mit der Kieselsäure wasserunlösliche Kalksilicate, die verhältnismäßig widerstandsfähig gegen die Einwirkung normalen Wassers sind und infolgedessen ihnen beigemischte Zuschlagstoffe zu steinartigen Erzeugnissen zu verkitten vermögen. Die Herstellung dieser Kalksilicate bzw. Kalkaluminate ist auf dreierlei Weise möglich, entweder dadurch, daß man Kalk, also gebrannten und gelöschten Kalk, direkt mit einer Puzzolane, also Hochofenschlacke, Traß, Bims u. s. w., zusammenbringt, oder dadurch, daß man die ursprünglich nicht reaktionsfähige Kieselsäure des Quarzsandes durch gespannten Wasserdampf mit dem Kalk verbindet (Kalksandstein), oder schließlich dadurch, daß man hydraulische Bindemittel erzeugt, die dann bereits Kalk, Kieselsäure, Tonerde in einem solchen Formzustande enthalten, daß das fertige Erzeugnis beim Anmachen mit Wasser erhärtet. Derartige selbsterhärtende Erzeugnisse nennt man hydraulische Bindemittel oder Zemente (s. Mörtel). Es kommen hier zunächst die Normenzemente, d. h. Portland-, Eisenportland- und Hochofenzement in Betracht, außerdem die Naturzemente, die in ihrer Zusammensetzung und ihrem Aufbau dem Portlandzement nahestehen, und schließlich die hydraulischen Kalke und der Romanzement oder Romankalk. Allen diesen Bindemitteln gemeinsam ist das Verhalten, daß sie, mit Wasser angemacht, zu einem wasserbeständigen Gesteine erhärten, wobei sie die zugemischten Magerungsstoffe, die man Zuschläge nennt, zu einem festen Stein zusammenkitten. Die Ursache dieses Vorgangs ist, daß sämtliche genannten Bindemittel Kalk und Kieselsäure in labiler Form enthalten, die sich leicht zu einem Salz verbinden. Die Salzbildung in den genannten Zementen führt bei Wasserzusatz zu einem wasserhaltigen Calciumsilicat, welches bei seiner Entstehung die Erhärtung herbeiführt.

Kalk allein vermag nicht hydraulisch zu erhärten, da er in Wasser löslich ist. Sobald man ihm aber aufschlußfähige Kieselsäure zur Verfügung stellt, findet auch bei gewöhnlichem, gelöschtem Kalk eine hydraulische Erhärtung statt, und man kann also daraus ein hydraulisches Bindemittel erzeugen. Aufschlußfähige Kieselsäure ist in den sog. Puzzolanen enthalten. Als solche kommen meist Gesteinsarten in Betracht, die unter Einwirkung von Hitze entstanden sind. Es seien nur erwähnt Santorinerde, Ziegelmehl, Hochofenschlacke, Bimssandmehl, Tuffsteinmehl (gewöhnlich

Traß genannt) u. s. w. Mischt man dem Kalk derartige Gesteine in feingemahlener Form zu, so entstehen auch hier Calciumsilicate, und der vorher unhydraulische Kalk erhärtet nunmehr hydraulisch. Auf diesem letzteren Vorgange beruht die Herstellung der Steine mit Kalk als Bindemittel, die im nachfolgenden einzeln besprochen werden sollen.

A. Mauersteine. Die Mauersteine werden seit einem Menschenalter für Bauzwecke, zu denen früher nur gebrannte Ziegelsteine verwendet wurden, in bedeutendem, stets steigendem Umfange herangezogen. Als Bindemittel dient Kalk oder eine Mischung von Kalk und Zement, selten Zement allein. Kalk kommt in den Handel entweder in ungelöschtem Zustande, pulverförmig in Säcken oder als Stückkalk. Bei Bezug von Stückkalk muß darauf gesehen werden, daß dieser sich schnell und gut sowie vollständig ablöscht. Am schnellsten löscht sich der gewöhnliche Weißkalk, der aus fast reinem Calciumoxyd besteht, während der Graukalk, der auch einen erheblichen Anteil an Magnesia enthält, weniger schnell löscht. Kieselsäurehaltige Kalke löschen schwerer ab. Für die Kunststeinherstellung müssen solche Kalke, die nicht vollkommen ablöschen, ausgeschaltet werden, da die nicht abgelöschten Teile zu Treiberscheinungen zu führen vermögen.

Neben der oben besprochenen Fähigkeit des Kalkes, mit Kieselsäure zu einem wasserbeständigen Stein zu erhärten, spielt bei seiner Verarbeitung auch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft eine gewisse Rolle infolge der Bildung von Calciumcarbonat. Diese Reaktion der Bindung des Kalkes mit Kohlensäure kann auf zwei Arten beschleunigt werden, entweder dadurch, daß man die Temperatur erhöht oder dadurch, daß man dem Kalk mehr Kohlensäure zur Verfügung stellt als die geringen Mengen, die in der Luft enthalten sind. Die Erhöhung der Temperatur hat außerdem den Vorteil, daß wie alle Reaktionen so auch die Bildung von kieselsaurem Kalk beschleunigt wird, also eine Festigkeitserhöhung eintritt.

Als wichtige Steine, die hier besprochen werden sollen, seien genannt 1. die Schlackensteine, d. h. die Steine aus verschiedenen Schlackenarten, 2. die Kalksandsteine, d. h. die Steine aus Kalk und Sand, und 3. die Schwemmsteine, das sind die Steine aus Bimssand.

1. Schlackensteine. Als Schlacken, die zweckmäßig auf Steine verarbeitet werden können, seien genannt: *a)* Hochofenschlacke, *b)* Müllschlacke, *c)* Kohlenschlacke und *d)* Ölschieferschlacke.

a) Die Hochofenschlacke. Die Hochofenschlacken können in zweierlei Weise zu Steinen verarbeitet werden. Entweder kann man diese Steine aus den glühendflüssigen Schlacken gießen (s. S. 104), oder man kann sie auf hydraulische Art herstellen. Die letztere, weit wichtigere Anwendungsweise der Hochofenschlacke bei der Steinfabrikation ist die Herstellung von Bausteinen unter Benutzung der Erhärtungsfähigkeit der Schlacken selbst. Hochofenschlacke hat nämlich, wenn sie nach dem Herauslaufen aus dem Hochofen in glühendflüssigem Zustande durch Einlaufenlassen in Wasser oder dgl. schnell gekühlt wird, latent hydraulische Eigenschaften. Sie greift beim Zusammenbringen mit Kalk oder Zement in die Erhärtung ein, und es ist deshalb bei der Herstellung von Schlackensteinen nur notwendig, die Schlacken mit Kalk zu mischen und in Steinformen zu verpressen. Das Verfahren wird in verschiedenartiger Weise ausgeübt, je nachdem man die Lagerung der Steine zwecks Erhärtung durchführt α) in der Luft, β) in der Wärme, γ) in einer Kohlensäureatmosphäre.

α) Lufterhärtung. Die Lufterhärtungsverfahren arbeiten wieder nach zwei Methoden. Nach der einen Arbeitsweise, die die ältere ist, wird die gekörnte Hochofenschlacke einfach mit etwas zerrieselter Stückschlacke und Kalk gemischt und zu Stein verpreßt. Nach der anderen neueren Arbeitsweise wird die Schlacke, u. zw. ein Gemisch von Stückschlacke und Schlackensand, mit wenig Wasser zusammen einige Minuten kräftig gekollert (Weckverfahren von SCHÖNHÖFER). Durch diese Behandlung wird eine Zerkleinerung der Schlacken herbeigeführt und gleichzeitig eine Reaktion zwischen dem freien Kalk, der Stückschlacke und der Kieselsäure

des Schlackensandes eingeleitet. Das Gemisch erwärmt sich dadurch und bindet nach dem Verpressen zu einer steinartigen Masse ab. Das Verpressen der Massen, gleichgültig, auf welchem Wege sie hergestellt sind, wird entweder auf Drehtischpressen (Abb. 43) oder auf Stempelpressen durchgeführt. Die fertigen Steine werden in Stapeln aufeinandergestellt und sind nach einigen Wochen versandbereit. Sie erhalten Festigkeit von ungefähr 200 *kg* je 1 cm^2, sind verhältnismäßig stark wärmehaltend und deshalb verwendbar für alle Bauten, bei denen bisher nur Ziegelsteine verwendet werden konnten.

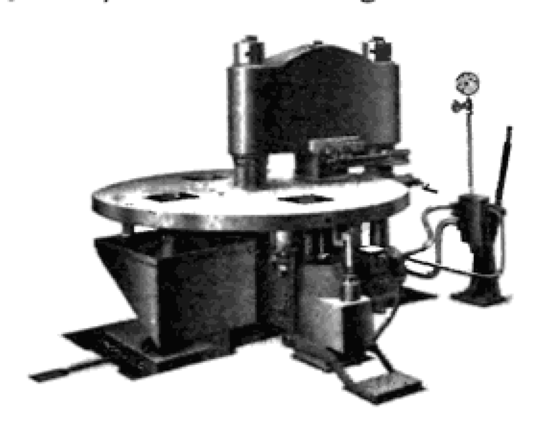


Abb. 43. Hydraulische Drehtischpresse mit Rüttelapparat und hydraulischem Ausstoß der MASCHINENFABRIK DR. GASPARY & CO., Markranstadt.

β) Das Erhärten in der Wärme führt zu genau demselben Produkt wie das Verfahren nach α), hat aber diesem gegenüber den Vorteil, daß die Steine nach der Wärmebehandlung sofort versandbereit sind. Die Arbeitsweise unterscheidet sich von der unter 1. beschriebenen dadurch, daß die mit Kalk angemachten Steine auf Wagen in lange Kammern geschoben werden, in die Dampf einströmt. Durch diesen Dampf wird Temperatur und Feuchtigkeit so stark erhöht, daß die fertigen Steine bereits nach 2mal 24^h erhärtet sind.

γ) Die Erhärtung in Kohlensäureatmosphäre, die von DRESSLER eingeführt wurde, führt in noch kürzerer Zeit als die Verfahren nach α) und β) zu sehr festen Steinen. Die frisch verpreßten, noch weichen Rohsteine werden in Härteräume (gemauerte, mit Eisentüren verschließbare Kammern) gebracht, in welche, gegebenenfalls unter geringerem Überdruck, Dampf und Kohlensäure einströmen. Als kohlensäurehaltige Luft werden die Abgase von Gasmaschinen verwendet, die ja auf Eisenhütten, für die das Verfahren allein in Betracht kommt, in beliebigen Mengen zur Verfügung stehen. Die Wärme zusammen mit der Feuchtigkeit beschleunigt die Calciumsilicatbildung in den Steinen. Gleichzeitig führt die Kohlensäure eine Umsetzung des Kalkes in kohlensauren Kalk herbei; diese Carbonatbildung trägt zur Erhärtung bei. Abb. 44 stellt die Kohlensäurehärtung von Hochofenschlackensteinen auf dem WERK RHEINHAUSEN dar.

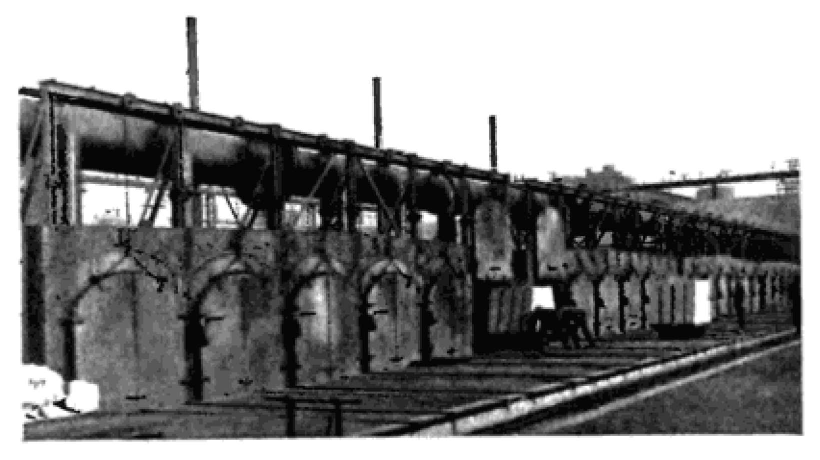


Abb. 44. Kohlensaurehärtung von Hochofenschlackensteinen auf dem WERK RHEINHAUSEN (KRUPP).

Literatur: GUTTMANN, Die Verwendung der Hochofenschlacke im Baugewerbe. *Stahl und Eisen* **1919**. — GRÜN, Die Verarbeitung von Hochofenschlacke zu Weckbeton nach Prof. SCHÖNHÖFER. Der Straßenbau **1928**, Nr. 31. — SCHÖNHÖFER, Kunststeinherstellung ohne Bindemittel. Baumarkt **1926**, 631. — Derselbe, Die Herstellung von Kunststeinen aus Hochofenschlacke nach dem Weckverfahren. *Stahl und Eisen* **1927**.

b) Müllschlacken. Die Müllschlacken, die in neuerer Zeit an Bedeutung gewonnen haben und zweifellos in absehbarer Zeit noch wesentlich wichtiger werden, entfallen bei der Verbrennung von Müll in den Müllverbrennungsanstalten (s. Müllverarbeitung). Sie können entweder stark ausgeglüht und teilweise geschmolzen sein, oder sie entfallen in fast vollkommen geschmolzenem Zustande je nach der Temperatur und der Arbeitsweise, in der sie gewonnen werden. Die stark ausgeglühte Modifikation entsteht beim Verbrennen der Schlacke unter Dampfkesseln, die zweite Modifikation beim Schmelzen der Schlacke oder beim Verbrennen in Drehöfen.

Beide Modifikationen lassen sich zu gewöhnlichen Bausteinen in der üblichen Weise verpressen. Nur ist es zweckmäßig, nicht bloß mit Kalk allein als Bindemittel zu arbeiten, sondern auch noch Zement hinzuzusetzen, da die hydraulische Kraft der Müllschlacken nur sehr gering ist. In Städten, in welchen sehr viel Braunkohlen verbrannt werden, in welchen also im Müll sehr viel Braunkohlenasche enthalten ist, hat die Müllschlacke einen besonders hohen Gehalt an Sulfat. Da naturgemäß Sulfat (Gips) sehr leicht zu Treiben des verwendeten Zementes führt, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, nicht Portlandzement und Kalk, sondern einen kalkarmen Zement (Hochofenzement) zu verwenden. Auch die schwere Schlacke aus den Drehöfen gibt noch brauchbare Steine; meist wird sie aber für den Straßenbau oder ähnliches verwendet.

Literatur: GRÜN, Schlacken als Betonzuschläge. *Zement* **1919**, 44. — Derselbe, Die Verwendbarkeit von Müllschlacke zu Schlackensteinen. „Die Städtereinigung“, Werbe-Nr. 1930.

c) Die Kohlenschlacken. Die Kohlenschlacke wird bereits seit Jahren zur Herstellung von Schlackensteinen verwendet. Als Bindemittel nimmt man hier zweckmäßigerweise auch nicht Kalk allein, sondern eine Mischung von Kalk und Zement. Die Kohlenschlacke hat hydraulische Eigenschaften überhaupt nicht mehr; infolgedessen vermag sie auch in die Erhärtung nicht einzugreifen. Deshalb ist die Heranziehung von hydraulischem Kalk oder Zement notwendig, um ein schnelles Erhärten der Steine herbeizuführen. Bei der Verarbeitung der Kohlenschlacke ist darauf zu achten, daß sie nicht zu gipsreich ist, da sie sonst Treiberscheinungen herbeizuführen vermag. Es wird deshalb zweckmäßig solche Kohlenschlacke verwendet, die entweder durch längere Lagerung im Regen stark ausgelaugt ist, oder noch besser solche Schlacke, die durch einen ordnungsgemäßen Arbeitsvorgang ausgelaugt wurde. Der Gipsgehalt einer Schlacke läßt sich durch zweckmäßigen Arbeitsgang sehr leicht herabdrücken. Die frischen Schlacken enthalten häufig 3—4% Gips, eine Menge, die sich durch Auslaugen auf $^1/_{10}$%, das unschädlich ist, herabdrücken läßt.

Literatur: STEFFENS, Die Aufbereitung von Kohlenschlacken. Das Betonwerk **1928**, Nr. 18. — HOCK, Die Eigenschaften separierter Steinkohlenschlacke und ihre Bedeutung als Baustoff. Das Betonwerk **1929**, Nr. 12.

d) Ölschieferschlacken. Hier seien auch die Steine aus Posidonienschieferschlacke (= Ölschieferschlacke) besprochen, die als Leichtsteine im Baugewerbe seit Jahrhunderten in Verwendung sind. Sie werden aus Ölschieferschlacke (s. Schieferöle) gewonnen, indem man diese mit einem kalkarmen Zement (Romanzement oder Hochofenzement) in der üblichen Weise zu Steinen verpreßt, die man erhärten läßt. Die Anwendung der kalkarmen Zemente ist deshalb notwendig, weil die Posidonienschieferschlacke infolge des Pyritgehaltes des Ölschiefers erhebliche Mengen von Sulfat enthält, die nur schwer entfernt werden können. Die rationelle Gewinnung des Öles und die Entfernung des Sulfates durch hohe Temperatur und zweckmäßige Arbeitsweise ist bisher noch nicht gelungen.

Literatur: KILLIG, Die Verwertung der Ölschieferlager von Degerhamm (Oeland, Schweden) zur Herstellung hydraulischer Bindemittel. Zement 1925, S. 631. — UHLMANN, Der estnische Ölschiefer und seine wirtschaftliche Bedeutung. *Chem.-Ztg.* 1928, S. 745. — PEZOLD, Über Destillation von Ölschiefer aus flüssiger Phase. *Chem.-Ztg.* 1928, S. 541.

Die Schlackensteine haben den großen Vorteil erheblicher Billigkeit und bei Heranziehung verhältnismäßig leichter Schlacken (z. B. Lokomotivlösche) beträchtlicher Wärmehaltung. Unangenehm ist bisweilen bei Kohlenschlacken ihr Sulfatgehalt, der unter Umständen Eisen, das in sie eingebettet wird, zum Rosten bringen kann. Gleichwohl haben sie eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, die leider noch nicht genügend gewürdigt wird.

2. Kalksandsteine. Die Erhärtung der Kalksandsteine beruht auf Umsetzung von Kalk mit der Kieselsäure des Sandes. Sie werden hergestellt aus gelöschtem Kalk durch Mischen des Kalkes mit Sand, Verpressen des Mischgutes und Erhitzen der Formlinge in gespanntem Wasserdampf. Zu diesem Zweck werden sie in Kessel, die sog. Härtekessel, gebracht, in die gespannter Dampf von 8—12 *Atm.* und einer Temperatur von 128° eingelassen wird. Unter diesen Bedingungen vermag die Kieselsäure des Sandes, welche sonst nicht oder nur im Laufe sehr langer Zeiträume in die Erhärtung eingreift, sich mit dem Kalk zu Calciumsilicat umzusetzen, dessen Entstehung dann die Erhärtung herbeiführt.

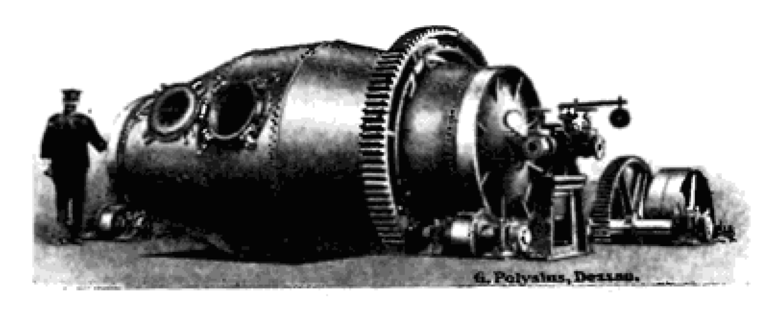


Abb. 45. Kalk-Lösch- und Mischtrommel von G. POLYSIUS, Dessau.

Demgemäß lautet die Begriffserklärung in den Kalkstein-Normen (DIN 106): „Kalksandsteine sind Mauersteine, die aus Quarzsand und Kalk nach innigem Mischen in Form gepreßt und unter Dampfdruck erhärtet werden und nachfolgenden Bedingungen entsprechen".

Die Bedingungen lauten kurz: Gestalt: 25 *cm* Länge, 12 *cm* Breite, 6,5 *cm* Höhe (Abweichungen bis 2 *mm* zulässig). Druckfestigkeit: (lufttrocken) mindestens 150 kg/cm^2 Mittelwert aus 10 Steinen, die quer zur Länge gehälftet und knirsch aufeinander gemauert werden. Wasseraufnahme: Nicht weniger als 10%. Frostbeständigkeit: Keine Absplitterung bei 25maligem Gefrieren.

Das Herstellungsverfahren kann in zweierlei Weise durchgeführt werden, nämlich nach dem Siloverfahren oder nach dem Löschtrommelverfahren.

Bei dem Siloverfahren wird der feuchte Sand zusammen mit dem Ätzkalk, der vorher gemahlen wird, gemischt und in einen Silo gebracht. Hier entwickelt sich durch den einsetzenden Löschprozeß eine sehr erhebliche Hitze, die zu einer völligen Ablöschung des Kalkes führt. Das nochmals durchgemischte Gut wird dann auf Drehtischpressen u. dgl. verpreßt, worauf die Einbringung der Steine in die Härtekessel erfolgt.

Das Löschtrommelverfahren verdient den Vorzug, wenn der Kalk schwer löschbar ist, wenn also nur kieselsäurehaltiger Kalk zur Verfügung steht. Es hat außerdem den Vorteil, daß der Kalk nicht gemahlen zu werden braucht. Die Löschtrommeln (Abb. 45) sind aus Eisen genietet mit einem Inhalt bis zu 20 m^3; sie sind drehbar gelagert und enthalten im Innern spiralförmig angeordnete Bleche, die für eine gute Mischung des eingebrachten Gutes sorgen. Der für die völlige Ablöschung des Kalkes nötige Druck bis 8 *Atm.* wird größtenteils durch den Löschvorgang selbst erzeugt; gegebenenfalls kann noch gespannter Dampf eingeführt werden, um das Löschen zu beschleunigen und zu vervollständigen. 1000 Steine

benötigen etwa $2\frac{1}{2}$ m^3 Sand und 225 *kg* Ätzkalk. Da ein Stein etwa 3,6 *kg* wiegt, sind in der fertigen Steinmasse 6,2% Kalk enthalten. Die Kessel zur künstlichen Härtung der Formlinge sind 20—30 *m* lang mit 2 *m* Durchmesser (Abb. 46). Die fertig gepreßten, noch nicht erhärteten Steine werden auf Wagen in sie hineingeschoben und darauf einem Überdruck von ungefähr 6—12 *Atm.*, durch gespannten Dampf hergestellt, ausgesetzt; nach 6—10^h sind die Steine genügend erhärtet, so daß sie herausgefahren und versandt werden können.

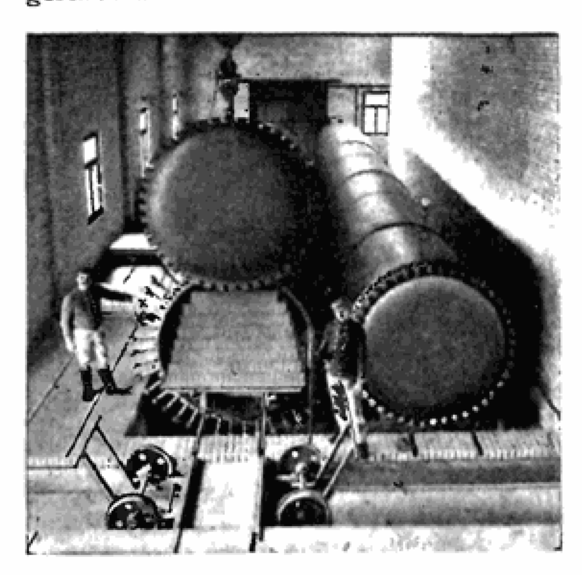


Abb. 46. Härtekessel von G. POLYSIUS, Dessau.

Über Raumgewicht und Wärmeleitzahl verschiedener Baustoffe gibt die untenstehende Tabelle raschen Aufschluß (aus Bauingenieur **1929**, S. 624):

Die Kalksandsteine, die sehr hell, fast weiß aussehen, bilden ein wichtiges Baumaterial, das ungefähr ebenso porös ist wie Ziegelsteine mittlerer Qualität, dabei eine erhebliche Frost- und Feuerbeständigkeit besitzt, bei hoher Druckfestigkeit von rund 200—300 *kg* je 1 cm^2.

Literatur: F. STÖHLER, Zürich, Die Kalksteinfabrikation. *Tonind.-Ztg.* Berlin 1904. — PROBST, Handbuch der Zementwaren und Kunststeinindustrie. *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem*, Einfluß der Probenbehandlung auf die Druckfestigkeit von Kalksandsteinen. H. 5, S. 108, **1927**. Dasselbe, Schornsteine aus Kalksandsteinen, *Tonind.-Ztg.* **1924**, 1217.

3. Die Schwemmsteine. Die Schwemmsteine zeichnen sich vor den meisten anderen Bausteinen dadurch aus, daß sie wesentlich leichter sind bei gleichzeitig erheblich größerer Fähigkeit zur Wärmehaltung. Die natürliche Folge der großen Leichtigkeit, die auf einen geringen Gehalt an Masse zurückzuführen ist, ist eine geringe Druckfestigkeit, nämlich 20—40 *kg* je 1 cm^2. Zur Herstellung der Leichtsteine werden verschiedene Wege beschritten. Entweder wird der hohe Gasgehalt, der die Leichtsteine vor anderen Baustoffen auszeichnet, dadurch hineingebracht, daß man starke lufthaltige Zuschlagstoffe, wie gebrannten Ton oder Hochofenschlacke oder Bimssand, verwendet, oder man erzeugt in dem zur Herstellung bestimmten Zement selbst Lufträume dadurch, daß man ihn mit gaserzeugenden Stoffen vermischt oder ihm gleichzeitig mit dem Anmachwasser Schaum beimengt.

a) Naturbimssteine, Bimssteine, Naturschwemmsteine. Das älteste Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen ist dasjenige der Fabrikation aus Bimskies. Der Bimskies ist ein vulkanisches Auswurfsprodukt, welches in großen Mengen z. B. in der Rheinebene von Koblenz bis Bonn vorkommt. Der aus kleinen Bimskörnern bestehende Bimssand hat aufschlußfähige Kieselsäure und vermag deshalb mit Kalk zusammen zu erhärten. Der aus dem Boden gegrabene Bimssand wird mit Kalk und, um eine gute Anfangserhärtung zu gewährleisten, mit etwas Zement gemischt und das Mischgut von Hand oder

Material	Raumgewicht in kg/m^3	Wärmeleitzahl in $\frac{Kcal}{m \cdot h \cdot °}$ bei der mittleren Temperatur von 20°
Kalksandstein	1600	0,58
Kiesbeton	2000	0,70
Schlackenbeton	900	0,26
Ziegelstein	1670	0,45
Schwemmstein	700	0,15
Holz	650	0,15
Hochporöser Ziegelstein	800	0,17
Schlackenfüllung	750	0,14
Asbest	570	0,13
Sägemehlfüllung	215	0,062
Isolierplatten aus Kork	200—400	0,04—0,06
Kieselgur in Pulverform	350	0,055
Kieselgurersatz	600	0,082

maschinell in Formen geschlagen. Der ausgeübte Druck darf natürlich nicht hoch sein, um die Bimskörner nicht zu zerbrechen und die Leichtigkeit der Steine zu erhalten. Die fertig gepreßten Steine erhärten zunächst in Schuppen, später im Freien und bilden ein beliebtes, weil gut verarbeitbares und leichtes Baumaterial. In der ersten Zeit der Schwemmsteinherstellung, die ungefähr auf das Jahr 1870 zurückgeht, wurden nur Steine für Mauerzwecke hergestellt.

Drei verschiedene Arten von Schwemmsteinen werden unterschieden:

1. Kalkschwemmsteine, die als Bindemittel hydraulischen oder dolomitischen Kalk enthalten (Druckfestigkeit mindestens 12 *kg/cm*²). 2. Zementschwemmsteine, die als Bindemittel Zement und andere hydraulische Bindemittel enthalten (Druckfestigkeit mindestens 20 *kg/cm*²). 3. Spezialzementschwemmsteine (für höhere Beanspruchung), die als Bindemittel entweder nur Zement oder überwiegend Zement und andere hydraulische Bindemittel enthalten mit mindestens 30 *kg/cm*² Druckfestigkeit. Die Höchstzahl für das Raumgewicht soll für Kalkschwemmsteine 0,75, Zementschwemmsteine 0,85, Spezialzementschwemmsteine 0,85 betragen.

Seit ungefähr 20 Jahren ist man dazu übergegangen, auch Dielen, Winkelsteine u. s. w. zu machen, die sich schnell eingeführt haben. Der Bimsstein oder Schwemmstein sowie die anderen Formstücke, die aus Bims hergestellt werden, verdienten eine größere Verbreitung als sie z. Z. haben.

Literatur: HART, Schornsteine aus Kalksandsteinen, *Tonind.-Ztg.* **1924**, 1217. – HART, Normung der Schwemmsteine. *Zement* **1929**, 1239. – HART, Schwemmsteine. Vulkanische Baustoffe **1929**, 66. – HART, Die Entwicklung der Bimsindustrie. *Tonind.-Ztg.* **1927**, 1129.

b) Hochofenschwemmsteine. Eine Konkurrenz ist dem Schwemmstein aus Bims in den letzten Jahren in dem Hochofenschwemmstein erwachsen. Für diese nimmt man als Rohmaterial nicht den natürlichen Bims, sondern einen Kunstbims, der aus Hochofenschlacke hergestellt wird. Als Hochofenschlacke eignen sich nur ziemlich saure, also „lange" Schlacken, die man in glühendflüssigem Zustande in heißes Wasser einlaufen läßt (Granulieren). Aus diesem Produkt werden die feineren Bestandteile abgesiebt, damit ein recht leichtes Erzeugnis zurückbleibt. Durch Vermahlen dieses Feingutes mit Kalkhydrat wird Schlackenzement hergestellt, der zur Verkittung der gröberen Anteile bei Leichtsteinen dient. Die Verpressung der Steine erfolgt auf den gleichen Pressen, wie sie zur Verarbeitung von Naturbims üblich sind. Die fertigen Steine haben aber etwas geringere Festigkeiten als Naturschwemmsteine.

Literatur: SCHOL, *D. R. P.* 312 129, 321 199, 352 718, 357 827. – ELTWITZ, Hochofenschwemmsteine, *Stahl u. Eisen* **1913**, Nr. 41. – STELZ, Hochofenschwemmsteine, „Die gesunde Stadt" 1919, Heft 17/18. – GUTTMANN, Das SCHOLsche Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen aus Hochofenschlacke, *Stahl u. Eisen* **1920**, Nr. 10. – Hochofenschwemmsteine, Schlacken- und Aschensteine, Baumarkt 1920, Nr. 23.

c) Tonsteine. Gebrannter Ton als Zuschlag wird in Amerika in großem Umfange erzeugt und verwendet. Die Tonkörnchen werden in Drehöfen gebrannt und dann mit Zement zu Steinen zusammengebunden. In Deutschland hat dieses Verfahren noch keine Anwendung gefunden.

B. Betonwaren (Zementwaren). 1. Die Bindemittel. Weitaus die meisten künstlichen Steine werden unter Verwendung von Zement als Bindemittel hergestellt. Zemente (s. Mörtel) sind hochgebrannte, gemahlene Erzeugnisse, welche die Eigenschaft haben, nach dem Anmachen mit Wasser zunächst in einen puddingartigen Zustand überzugehen und im Anschluß hieran zu erhärten. Bei diesem Erhärtungsvorgang kitten sie die eingebrachten Zuschlagstoffe zu einem steinartigen Erzeugnis zusammen und bilden auf diese Weise künstliche Steine. Infolge dieser Eigenschaften ist man imstande, natürliche Steine, wie Granit, Basalt, Quarz u. dgl., an der Stelle ihres Vorkommens mit geeigneten Maschinen (Steinbrecher) zu zerkleinern und aus dem so entstandenen Splitt oder Sand am Ort der beabsichtigten Verwendung das ursprüngliche Gestein in nur wenig veränderter chemischer Zusammensetzung mit vollkommen gleichem Aussehen wieder erstehen zu lassen. Der Vorgang hat Ähnlichkeit mit dem Entstehen zahlreicher, natürlicher Gesteine, die sich in der Natur im Laufe der Jahrzehntausende aus Trümmergesteinen durch Zusammenkitten derselben durch eindringenden kohlensauren Kalk oder Kiesel-

säure u. dgl., gebildet haben. Es sei hier verwiesen auf den Sandstein, den Tuffstein und die Nagelfluh. Der Sandstein ist nichts anderes als die erhärtete Sanddecke alter Wüsten oder früheren Meeresbodens, während die Tuffsteine fest gewordene Schlammströme erloschener Vulkane darstellen. Die Nagelfluh ist fest gewordenes Geschiebe aus früheren Bachläufen und spielt als gebirgsbildender Faktor und als besonders harter Baustein eine große Rolle. Beispielsweise ist das Fundament der Frauenkirche in München aus Nagelfluh errichtet. Es hat seit Jahrhunderten vortrefflich gehalten. Das Fundament unterscheidet sich kaum von einem Betonsockel und beweist, daß die Natur in größtem Umfange uns die Kunststeinherstellung bereits vorgemacht hat.

Selbstverständlich sind wir nicht in der Lage, für die Ausführungen unserer Bauten ähnliche Zeiträume in Anspruch zu nehmen, wie der Natur für derartige Gesteinsbildungen zur Verfügung standen. Infolgedessen sind wir darauf angewiesen, Bindemittel zu wählen, welche schneller erhärten als die kolloidale Kieselsäure oder der kohlensaure Kalk, die die Erhärtung des Sandsteines oder der Nagelfluh herbeiführten. Solche Bindemittel sind die hydraulischen Bindemittel, die dadurch erhärten, daß sie wasserhaltige Kalksilicate und Kalkaluminate bilden. Es gibt z. Z. 6 hauptsächliche verschiedene Arten von hydraulischen Bindemitteln, von welchen 3 genormt sind, u. zw. die folgenden:

Portlandzement		zusammengefaßt unter dem Namen „Normenzemente“,
Eisenportlandzement	zusammengefaßt unter dem Namen „Hüttenzement“	
Hochofenzement		

außerdem Naturzement, Tonerdezement, hydraulische Kalke, Romanzement. Alle diese Zemente werden ausführlich unter Mörtel beschrieben werden. Hier sei nur folgendes erwähnt:

Der Portlandzement ist ein durch Brennen von aufbereitetem Kalkmergel bis zur Sinterung erzeugtes hochkalkiges Bindemittel mit ungefähr $^2/_3$ seines Gehaltes (63%) Kalk (*CaO*), welches nach dem Anmachen mit Wasser nach ungefähr $2 \cdot 3^h$ abzubinden, d. h. in Puddingform überzugehen und nach $7 \cdot 8^h$ zu erhärten beginnt. Nach 24^h ist die Erhärtung bereits so weit fortgeschritten, daß steinartige Festigkeit erreicht ist, und nach 3—7 Tagen können die aus dem Portlandzement hergestellten Steine entformt und bewegt werden.

Der Hüttenzement ist ein Puzzolan-Zement, welcher durch Zusammenmahlen von granulierter Hochofenschlacke und Portlandzement hergestellt wird. Der Portlandzementanteil wird hergestellt durch Brennen von Hochofenschlacke zusammen mit Kalk in feingemahlenem Zustande. Je nach dem Mischungsverhältnis von Hochofenschlacke und Portlandzement entsteht entweder Eisenportlandzement oder Hochofenzement.

Der Eisenportlandzement enthält 70% Portlandzement und 30% Hochofenschlacke. Er hat einen Kalkgehalt von ungefähr 58%, also weniger als der Portlandzement (Verein deutscher Eisenportlandzementwerke e. V.: Eisenportlandzement, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1928).

Der Hochofenzement muß 15—69% Portlandzement-Klinker enthalten. Er hat deshalb noch weniger Kalk als der Eisenportlandzement, nämlich nur etwa 53%. Seine Verwendung für Betonwaren ist in dauerndem Steigen begriffen, nicht nur weil er wegen seiner hellen Farbe die Erzeugung gefärbter Gegenstände erleichtert und wegen seines gegen Portlandzement um 15% billigeren Preises Ersparnisse ermöglicht, sondern auch weil er sich nach übereinstimmender Angabe zahlreicher führender Firmen gut bewährt und nicht zu Ausblühungen neigt (R. Grün, Der Hochofenzement und seine Verwendung. Zement und Beton G. m. b. H., Berlin NW 21, 1928).

Der Tonerdezement wird hergestellt entweder durch Schmelzen von Bauxit und Kalk im elektrischen Ofen oder gleich der Hochofenschmelze im Hochofen

aus Eisenerz, Bauxit und Kalk. Er hat einen Kalkgehalt von nur etwa 45% bei einem Tonerdegehalt von ungefähr 50%. Er zeichnet sich vor Portlandzement und Hüttenzement dadurch aus, daß er ganz besonders schnell hohe Festigkeit erreicht. Er wird deshalb verwendet für Gegenstände oder Bauwerke, die besonders schnell erhärten sollen. Seiner allgemeinen Einführung steht aber sein hoher Preis, der über das Doppelte des Portlandzementpreises beträgt, entgegen (VIERHELLER: Die Bedeutung des Tonerdeschmelzzementes für die Betonwaren- und Betonwerkstein-Industrie, Das Betonwerk **1929**, 49).

Dem Portlandzement nahe stehen die natürlichen Portlandzemente und die hydraulischen Kalke. Naturzemente haben die gleiche Zusammensetzung wie die Portlandzemente. Sie werden aber aus nichtaufbereitetem, also nichtfeingemahlenem Mergel durch einfaches Brennen hergestellt und erfordern deshalb ein besonders gleichmäßiges Rohmaterial. Falls dieses Rohmaterial zur Verfügung steht, was selten der Fall ist, können die Naturzemente ebenso gut und gleichmäßig sein wie die Portlandzemente.

Literatur: HAEGERMANN, Zusammensetzung und Eigenschaften von sog. Naturzementen. *Tonind.-Ztg.* **1929**, 981. — WINKLER, Hochwertig oder nicht? *Tonind.-Ztg.* **1929**, 889. — Derselbe, Naturzement. Erlaß II C 742 des preußischen Ministers für Volkswohlfahrt über Verwendung von Zement bei Eisenbetonbauten. Baumarkt **1929**, 671. — HAEGERMANN, Die Gesecker Kreidevorkommen und der Naturzement, *Tonind.-Ztg.* **1928**, 893.

Die hydraulischen Kalke sind Kalke verschiedener Zusammensetzung, die mehr oder weniger große Gehalte an Kieselsäure und Tonerde haben und deshalb hydraulisch, d. h. „unter Wasser", zu erhärten vermögen.

Literatur: BURCHARTZ, Hydraulische Kalke und Bindemittel anderer Art als Kalk und Zement, *Tonind.-Ztg.* Berlin **1912**. — KIEPENHEUER, Wasserkalk, Verlag Carl Georgi, Bonn **1911**. — LANOCK, Die Sack-Kalk-Herstellung. *Tonind.-Ztg.* Berlin **1911**. — BURCHARTZ, Luftkalke und Luftkalkmörtel. Jul. Springer, Berlin **1908**. — HENDRICK, Les progrès réalisés dans l'industrie des liants hydrauliques, Le Ciment **1927**, 402 — R. GRÜN, Der Zement, Verlag J. Springer, Berlin.

Der Romanzement ist ein kieselsäure- und tonerdehaltiges, kalkarmes Bindemittel, welches sich von Portlandzement in der Herstellung dadurch unterscheidet, daß es nur schwach, also nicht bis zur Sinterung, gebrannt ist.

Auch die letztgenannten Bindemittel können zur Herstellung von Kunststeinwaren Verwendung finden. Ihrer Verarbeitung bei eisenbewehrten Bauwerkteilen stehen aber die Bestimmungen für Ausführung von Bauwerken aus Eisenbeton (DIN. 1045) entgegen, die in § 1 über den Geltungsbereich dieser Bestimmungen sagen:

„Sie gelten auch für fabriksmäßig hergestellte Eisenbetonbauteile." In den Bestimmungen sind nur die Normenzemente, also Portland-, Eisenportland- und Hochofenzement sowie Tonerdezement erwähnt.

2. Die Zuschläge, welche durch den Zement verkittet werden, sind mindestens ebenso wichtig wie der Zement selbst. Sie müssen rein, für die betreffende Verwendungsart geeignet sein, d. h. sie müssen die richtige Härte und chemische Zusammensetzung haben, und schließlich muß das Korngrößenverhältnis so sein, daß der fertige Beton so dicht wie möglich wird.

Verunreinigung der Zuschlagstoffe durch Lehm setzt immer die Festigkeit herab, wenn dieser Lehmzusatz 1% übersteigt. Es ist deshalb zweckmäßig, lehmhaltige Zuschläge vor der Verwendung zu waschen. Ist dies nicht möglich, so kann bis zu einem gewissen Grade ein Lehmgehalt durch erhöhten Zementzusatz ausgeglichen werden. Hier vermögen nur Versuche Aufschluß zu geben. Organische Substanzen als Verunreinigung, also beispielsweise Kanalschlamm im Flußkies, müssen stets beseitigt werden, da sie zu nachträglicher Zerstörung des Betons führen können.

Die chemische Zusammensetzung und die Oberflächenbeschaffenheit des Zuschlages ist wichtig für die Beständigkeit des Betons. Poröse Zuschlagstoffe führen schnelle Zerstörung durch Frost oder aggressive Wässer herbei und sind deshalb zu vermeiden. Für solche Betons, die gegen Verschleiß beständig sein sollen, wie

Fußbodenplatten und dgl., sind Zuschlagstoffe mit rauher Oberfläche, wie beispielsweise Granitsplitt, anderen Zuschlagstoffen mit glatter Oberfläche, wie beispielsweise Flußkies, vorzuziehen.

Die Dichtigkeit des Betons ist wichtig für seinen Widerstand gegen Zug- und Druckbeanspruchung und ist ausschlaggebend für Wasserdichtigkeit, in gewissem Umfange auch für seine Salzwasserbeständigkeit (s. Rohre, S. 99). Näheres über diese Frage ist in der Fachliteratur nachzulesen. Vgl. GRÜN, Der Beton, Verlag von Springer, Berlin 1926.



Abb. 47. Schlagtisch zur Herstellung von Dachziegeln und dgl. DR. GASPARY & CO., Markranstadt.

3. Verarbeitung des Betons zu Betonwaren. Die Betonwaren können in ganz verschiedenartiger Weise hergestellt werden, u. zw. durch Stampfen, Pressen, Rütteln, Gießen, Schleudern und Spritzen.

Stampfen. Das Stampfen ist das ältesteste und noch heute am meisten gebräuchliche Verfahren. Mit ihm können alle Betonwaren hergestellt werden. Es wird entweder vorgenommen durch gewöhnliche Handstampfer, die durch Arbeiter in die Höhe gehoben und auf das Stampfgut fallen gelassen werden, oder durch Druckluftstampfer und schließlich durch Stampfmaschinen, welche mit auf starken Wellen sitzenden Nasen die schweren Stampfer in die Höhe heben und auf den erdfeuchten Beton fallen lassen. Auch die Schlagtische gehören hierher, auf welchen die Betonwaren durch Einstampfen hergestellt und dann durch Emporbewegen des Bodens der Form mit einem Hebel entformt werden (Abb. 47). Das Handstampfen rentiert sich bei den augenblicklichen hohen Arbeitslöhnen nur noch für kleine Betriebe auf dem Lande, denen billige Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, und für die Selbsterrichtung von Häusern. Sehr hoch beanspruchte Betonwaren, wie Druckrohre, Gehwegplatten und dgl., können durch Stampfen von Hand nicht hergestellt werden.

Pressen. Gepreßt werden können mit entsprechenden Maschinen Mauersteine und viele Arten von Hohlblock- und Winkelsteinen. Die größte Wichtigkeit hat aber die Presse für die Herstellung von Gehwegplatten. Entweder nimmt man Kniehebelpressen oder hydraulische Pressen. Auch Rohrpressen kommen in den Handel, werden aber neuerdings für große Betriebe durch die Schleudermaschine ersetzt.

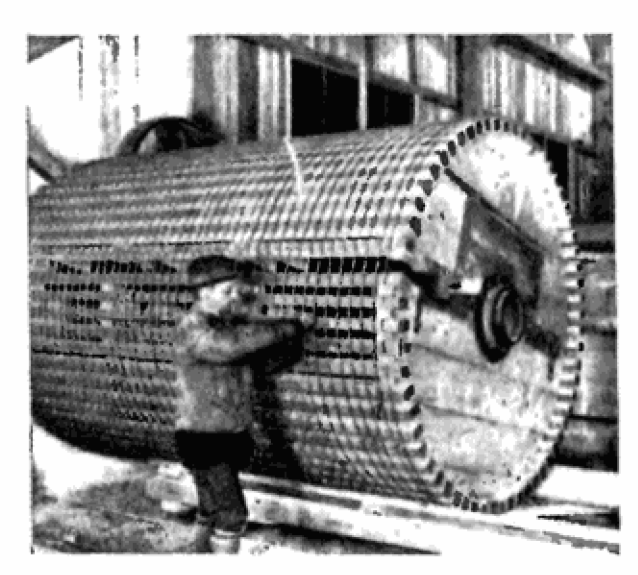


Abb. 48. Herstellung der Eisenbewehrung für ein Betonrohr (System VIANINI)

Rütteln. Das Einrütteln von Betonwaren gibt einen dichteren Beton als das Stampfen und ist deshalb in manchen Fällen vorzuziehen. Es beruht darauf, daß bei ständiger Erschütterung ein erdfeuchter Beton in einen plastischen, schmierigen Zustand übergeht, wobei er alle Hohlräume ausfüllt und verdichtet wird.

Gießen. Das Gießen von Betonwaren allein wird nur selten durchgeführt, da gegossener Beton

verhältnismäßig geringe Festigkeiten besitzt. Man kombiniert deshalb die Verarbeitung eines ziemlich flüssigen Betons gewöhnlich mit dem Schleudern oder mit dem Spritzen.

Schleudern. Das Schleuderverfahren, welches die Zentrifugalkraft benutzt, wird in der Weise durchgeführt, daß die Form für die Rohre, Maste oder Pfosten auf Scheiben drehend gelagert und in schnelle Rotation versetzt wird, worauf dann der Beton in das Innere eingebracht wird. Durch die Zentrifugalkraft wird der Beton gegen die Wände der Form gedrückt und bildet hier eine feste zusammenhängende Schicht. Da die einzelnen Zuschlagteilchen sich bei diesem Verfahren je nach ihrer Größe ordnen und ineinander verfilzen und da außerdem nach außen eine Schicht von feinem Zementschlamm geschleudert wird, sind die so hergestellten Rohre besonders dicht. Da weiter ein Stampfen nicht notwendig ist und der Beton in alle Hohlräume eindringt, können die so hergestellten Rohre auch mit starken und vielen Eiseneinlagen versehen und dadurch für die Aufnahme selbst hoher Drucke geeignet gemacht werden (Abb. 48 u. 49).

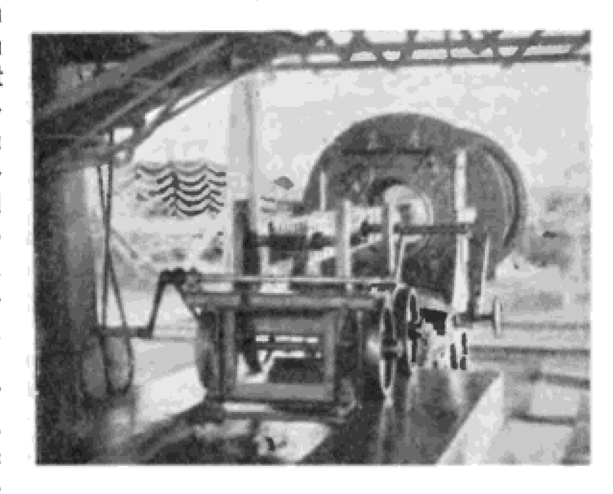


Abb. 49. Schleudermaschine zur Herstellung von Zementrohren (VIANINI).

Spritzen. Das Spritzen des Betons kann entweder vorgenommen werden mit Druckluft, wie dies am häufigsten geschieht, oder durch Schaufelräder, die sich sehr schnell drehen. Im letzteren Falle kommt man hier zu dem Slingingverfahren (auf deutsch: schleudern, werfen), welches mit den aus England kommenden „Slinger"-Maschinen durchgeführt wird. Diese schleudern die Massen in kleinen Portionen, die sehr schnell aufeinanderfolgen, in die Form ein und verarbeiten auf diese Weise ungefähr 10—20 m^3 Beton in 1^h. Eine große Bedeutung haben bei uns in Deutschland die Torkretmaschinen erreicht, bei welchen der Beton durch Luftdruck gefördert und gegen die Formwand geschleudert wird. Aber auch diese Maschinen haben in der Betonwarenherstellung nur untergeordnete Bedeutung und eignen sich mehr für die Aufbringung von Putz an fertigen Bauwerken.

4. Die Einteilung der Formsteine, die mit Zement als Bindemittel hergestellt werden, ist am besten nach folgendem Schema durchzuführen:

a) Betonwaren. Größere Formstücke aus Kies und Zementbeton, wie Rohre, Balken, Maste, die in der Regel von außen die Tatsache, daß sie aus Beton hergestellt sind, ohne weiteres erkennen lassen.

b) Zementmörtelwaren. Kleine Formstücke aus Sand und Zementmörtel, wie Dachziegel, Wandplatten u. dgl., die entweder aus ungefärbten Rohstoffen hergestellt oder in der Masse gefärbt oder äußerlich glasiert sind, so daß ihre Herstellung aus Zement nicht ohne weiteres ersichtlich ist.

c) Betonwerksteine. Formsteine für Verblendung von Fassaden und Denkmälern, für die Herstellung von Grabsteinen u. dgl. Sie bestehen aus Beton, welcher aus Zuschlagsstoffen, wie Syenit-Porphyr, Granit, Muschelkalk u. dgl. hergestellt ist, die sein Aussehen besonders wertvoll erscheinen lassen.

d) Terrazzo. Formstücke, Treppenstufen, Fußbodenplatten, die aus Beton unter Zusatz von verschiedenfarbigen Steinchen ungefähr gleich großer Körnung hergestellt und dann abgeschliffen wurden, so daß der ursprüngliche Kern der einzelnen Zuschlagstücke die endgültige Oberfläche bildet.

e) Gesteine, die aus Zement allein hergestellt werden (Gasbeton, Schaumzement).

Über die einzelnen Gruppen sei folgendes ausgeführt.

a) Betonwaren: Rohre, Balken, Maste, Pfosten, Blocksteine u. dgl. Weitaus die weiteste Verbreitung und die größte wirtschaftliche Bedeutung von allen Kunststeinen, die mit Zement als Bindemittel hergestellt werden, haben die Betonwaren.

Für Betonwaren ist neuerdings nach dem Zementkalender 1930, „Betonwaren und Betonwerksteine", bearbeitet von J. PROBST, folgende Begriffserklärung vorgeschlagen:

Begriffserklärung und Einteilung von Betonwaren: Alle aus Zement, Kies, Beton von Hand oder maschinell, fabrikmäßig oder auf der Baustelle auf kaltem Wege hergestellten Waren mit oder ohne Eiseneinlagen ohne Gepräge eines Natursteines, mit roher oder geglätteter, nicht steinmetzmäßig bearbeiteter, zementgrauer, natürlicher oder künstlich gefärbter Oberfläche ohne Vorsatzschicht. Die Oberfläche zeigt die Kernmasse, den Beton; Herstellung im Stampf- oder Gußverfahren durch Einschlagen oder Einpätschen von Hand, durch maschinelles Pressen, durch Einrütteln. Frühere Bezeichnung: Zementware. Man unterscheidet rauhe oder rohe Betonwaren (Mauersteine, Blöcke, Form- und Deckensteine, Dielen, Stürze, Gründungspfähle); geglättete Betonwaren (Betonstufen, Kabelsteine, Pfosten, Maste, Rutschrinnen, Krippen und Viehröge); geschlämmte Betonwaren (Wasserbehälter, Rohre); gespachtelte Betonwaren (Dachsteine); geschliffene Betonwaren (Hartgesteinplatten, Terrazzoerzeugnisse); Betonwaren mit aufgespritzter, farbiger, glänzender Oberfläche, sog. Kaltglasuren (Wandplatten, teilweise Fußbodenplatten, künstliche Baukeramiken, ev. Dachsteine, kunstgewerbliche Artikel); Betonwaren mit vorgestampfter Feinschicht (Hohlblöcke, Sockelsteine, Randsteine).

Im nachfolgenden seien die wichtigsten gleichzeitig mit den mitteilenswertesten Einzelheiten aufgezählt.

Mauersteine. Die aus Kies u. dgl. und Zement hergestellten Mauersteine haben im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie die gebrannten Mauersteine aus Ton und Lehm. Sie haben meist das Normalformat $25 \times 12 \times 6,5$ *cm* und stehen den gebrannten Tonsteinen (Backsteinen) an Wetterbeständigkeit, Festigkeit u. s. w. nicht nach, haben aber bisweilen je nach der Zuschlagart ein geringeres Wärmehaltungsvermögen als diese. Will man dieses erhöhen, so benutzt man zweckmäßig Zusätze von Schlacke, u. zw. entweder von Hochofenschlacke oder von Kohlenschlacke (s. S. 88 ff.). Vorteilhafter als die Herstellung und Anwendung von Mauersteinen ist die Anfertigung anderer größerer Formate, also diejenigen von Winkelsteinen oder Hohlblöcken.

Die Hohlblöcke haben gegenüber gewöhnlichen Mauersteinen den Vorzug, daß sie wesentlich größer sind und dadurch weniger Maurerlöhne bei der Verarbeitung beanspruchen als die gewöhnlichen Mauersteine. Außerdem haben sie Hohlräume, die in willkommener Weise durch die eingeschlossene Luft die Wärmehaltung erhöhen. An Stelle der Hohlblocksteine kann man mit ebenso gutem Erfolg

die Winkelsteine benutzen, die noch schneller zu verarbeiten und vielseitiger verwendbar sind. Bei Verarbeitung der Winkelsteine, bei der Arbeitslohn im Vergleiche zu Hohlblocksteinen gespart wird, können einige der entstehenden Hohlräume mit Beton ausgegossen und so in tragende Teile verwandelt werden, während ein Ausstopfen der anderen Hohlräume mit Schlacken u. dgl. die Wärmehaltung erhöht.

Die Deckensteine dienen zur Herstellung tragfähiger Decken und kommen, wie auch die Hohlblocksteine und Winkelsteine, in unzähligen Ausbildungen und Formen vor. Ihre Anwendung ist von Wichtigkeit zur Ersparung des immer teurer werdenden und bald zerstörten Holzes. Auch sie sind bei geeigneter Gestaltung mindestens ebenso wärmehaltend wie mit Schlacke gefüllte Balkendecken und werden diese zweifellos im Laufe der Zeit vollkommen verdrängen.

Betondielen und Treppenstufen haben gegenüber ähnlichen Steinplatten aus Natursteinen den großen Vorteil, daß sie bei der Herstellung mit Eiseneinlage versehen werden können. Dadurch erhalten sie eine Bruchfestigkeit, welche die Bruchfestigkeit gewöhnlicher Bruchsteinplatten ganz erheblich übersteigt. Sie sind aber der Natursteindiele nicht nur dadurch überlegen, sondern auch durch den großen Widerstand gegen Abnutzung, da man ihre Oberfläche durch Aufbringung

einer Schicht aus Zement mit Korund oder Eisenspänen besonders widerstandsfähig machen kann. In bezug auf Feuersicherheit übertreffen sie Granitplatten und manche anderen Natursteine.

Pfähle, Maste, Säulen, Pfosten u. s. w. lassen sich aus Beton in Abmessungen herstellen, wie dies aus Naturstein niemals möglich sein würde, u. zw. deshalb, weil zunächst Naturstein niemals so gleichmäßig ist wie der Beton, und außerdem, weil die Zugspannungen beim Beton durch entsprechende Eiseneinlagen aufgenommen werden können. An Stelle der Rammpfähle aus Holz werden deshalb häufig Eisenbetonpfähle gewählt. Diese werden meist nicht etwa auf der Baustelle hergestellt, sondern in besonderen Pfahlfabriken auf Lager gehalten. Die Firma DYCKERHOFF & WIDMANN A.-G., Hamburg, liefert z. B. als Normalformat Rammpfähle 34×34 *cm* von 4—14 *m* Länge (Abb. 50). Für Rammung in aggressiven Grundwässern werden Pfähle mit einem Bitumenmantel hergestellt. Durch Einführung des Schleuderverfahrens beginnen die Eisenbetonmaste auch die leicht rostenden Maste aus Stahlrohren u. dgl. zu verdrängen. Auch Holzzäune werden durch Betonzäune, ebenso die früher aus Natursteinen gehauenen Sicherheitspfosten auf Straßen durch bewehrte Betonpfosten ersetzt.

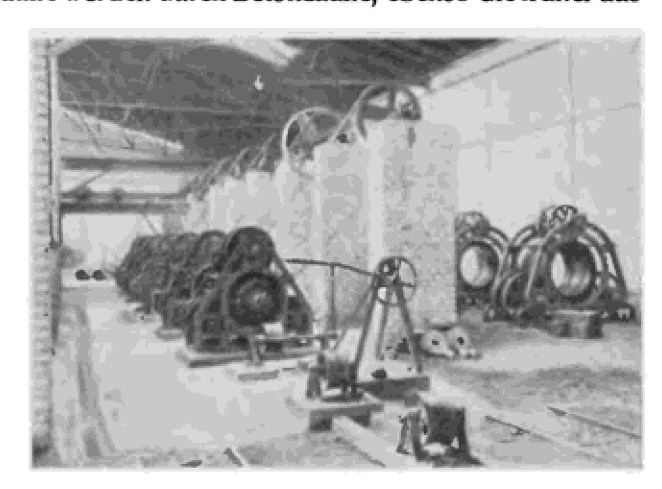


Abb. 50. Vorrichtung zur Herstellung von Schleudermasten von DYCKERHOFF & WIDMANN A.-G., Hamburg.

Betonrohre dienen für alle Arten von Wasserleitungen und haben die früher üblichen, sehr teuren Tonrohre größtenteils verdrängt. Es gibt Rohre mit kreisförmigem und eiförmigem Querschnitt. Bei letzteren werden in der Sohle Einlagen von glasierten Tonplatten angebracht, um bei schnellaufender Flüssigkeit den Verschleiß durch mitgeführten Sand zu verhindern. Es werden sowohl gewöhnliche Rohre für Ableitungen von Schmutzwässern im Stampf- oder Rüttelverfahren hergestellt als auch eisenbewehrte Rohre für Druckleitungen. Das Haupterfordernis für gute Rohre ist ein dichter Beton, der durch Heranziehung von Zuschlagstoffen geeigneter Korngrößenabstufung, plastische und dichte Verarbeitung und Anwendung genügender Zementmengen erzielt werden kann, u. zw. deshalb, weil gerade Rohre sehr häufig aggressivem Wasser von außen oder innen ausgesetzt sind. Bekanntlich vermögen Säuren, wie sie bisweilen in Mooren vorkommen, und vor allen Dingen viele Salzlösungen, wie Magnesiumsalze und Sulfate, Beton anzugreifen. Der Angriff erfolgt vom freien Kalk des Betons aus, er geht also umso schneller vor sich, je kalkhaltiger das Bindemittel ist. Außerdem wirkt er am energischesten auf einen porösen, also zementarmen Beton. Es muß deshalb bei der Betonherstellung bei Anwesenheit aggressiver Flüssigkeiten darauf hingearbeitet werden, einen möglichst zementreichen, aber kalkarmen Beton zu erhalten. Dies ist am leichtesten möglich bei der Verwendung von Tonerdezement oder Hochofenzement. Außer dieser Maßnahme kann man noch dadurch den Kalk unschädlich machen, daß man entweder dem Portlandzement Puzzolane (Traß) zusetzt, um den freien Kalk zu binden, oder weiter, indem man den fertigen Beton fluatiert (s. Bd. V, 412). Auch Bitumenanstriche, die in guter Qualität in den Handel kommen, sind von erheblichem Vorteil.

Literatur: R. GRÜN, Über Betonschutz. Bauing. **1928**, H. 18/19. — Derselbe, Zerstörung von Beton und Betonschutz durch Anstriche. *Tonind.-Ztg.* **1929**, Nr. 19 ff. — Derselbe, Flüssigkeiten als Betonzerstörer und die Möglichkeiten des Betonschutzes. Korrosion und Metallschutz **1929**, H. 4.

Als aggressive Lösungen kommen in Betracht das Meerwasser, welches das außerordentlich schädliche Magnesiumsulfat enthält, ferner die Moorwässer, die Abwässer aus Bergwerken, Fabriken sowie solche Wässer, die durch Schlacken oder andere Aufschüttungsmassen gesickert sind. Auch viele Grundwässer sind von erheblicher Schädlichkeit, besonders dann, wenn sie Kohlensäure enthalten. Bei Verwendung von Zementrohren ist daher auf obige Punkte zu achten.

Platten. Für Fußbodenplatten spielt Beton deshalb eine große Rolle, weil Betonplatten nicht so glatt werden wie Natursteinplatten, beispielsweise aus Basalt, und weil sie leicht in jeder beliebigen Form gepreßt oder gestampft werden können. Die Hartsteinplatten, die hergestellt sind unter Verwendung harter Gesteine unter hohem Druck, übertreffen die normalen Gesteine an Wohlfeilheit und Beständigkeit. Durch geeignete Korngrößenverhältnisse und gute Stampfarbeit ist es möglich, derartige Platten oder Bordsteine u. dgl. ganz besonders dicht zu machen. Zum Beispiel halten die Hartbasalt-Bordsteine der Vereinigten Steinwerke G. m. b. H., Kupferdreh, die besonders energisch gestampft sind, einen Druck von 700 *kg/cm*² aus und haben eine Abnutzung von nur 0,08 *cm*³/*cm*² bei 0,6 *kg/cm*² Belastung der Körper (Abb. 51). Diese Steine erhalten sofort nach Herstellung dadurch eine rauhe Oberfläche, daß sie nach der maschinellen Stampfarbeit mit Wasser abgewaschen werden (Probst, Industrie der Granatoidplatten. *Tonind.-Ztg.* **1924**, 733).

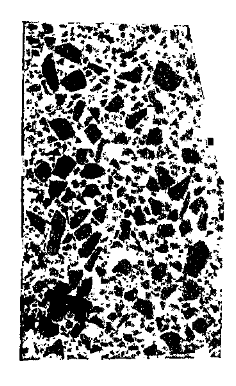


Abb. 51. Schnitt durch einen K-Hartbasalt-Bordstein der Vereinigten Steinwerke G. m. b. H., Kupferdreh.

b) Zementmörtelwaren. Als Zementmörtelwaren bezeichnet man zweckmäßig im Gegensatz zu Betonwaren solche Formstücke, zu deren Herstellung nicht Betonmaterial, also grobkörnige Zuschlagstoffe, sondern feinkörnige Zuschlagstoffe, also Mörtel, verarbeitet werden, die also aus Zement und Sand hergestellt sind. In der Regel wird von derartigen Zementwaren verlangt, daß sie ein besonders schönes Äußere aufweisen, da sie meistens für Oberflächenarbeit verwendet werden. Sie stehen hier im Gegensatz zu den Betonwaren, die in Form von Rohren, Balken, Rampen, Pfählen u. dgl. nach der Verarbeitung dem Auge entzogen werden oder bei denen man sich bereits an das Aussehen des Betons gewöhnt hat, so daß eine „Schönung" der Oberfläche nicht mehr notwendig ist. Es ist zweckmäßig, die Zementwaren einzuteilen nach der Art, in der sie zur Schönung behandelt werden.

α) Ungefärbte Zementmörtelwaren. An erster Stelle seien diejenigen Zementwaren aufgeführt, die meistens nicht oder verhältnismäßig selten gefärbt oder sonstwie verändert werden, nämlich die Mauersteine, die den Übergang von den Betonwaren zu den Zementwaren bilden, und ferner der Asbestzementschiefer, der in der letzten Zeit im Urzustand (grauweiß) in den Handel gebracht, also nicht mehr gefärbt wird. Es folgen dann die β) gefärbten Zementwaren, wie Dachsteine, und schließlich γ) die glasierten Zementwaren, also vor allen Dingen Wandplatten u.s.w.

Ungefärbte Zementmörtelwaren. Die Mauersteine sind schon unter Betonwaren behandelt und können deshalb hier übergangen werden. Sehr wichtig aber ist der Asbestzementschiefer (s. Bd. **I**, 635), der eine immer wachsende Bedeutung bekommt, zum Eindecken von Dächern und für ähnliche Arbeiten. Er ist dem Naturschiefer vielfach überlegen, da er feuersicherer ist, indem er bei Feuereinwirkung nicht leicht springt, und weil er in viel größeren und dünneren Platten hergestellt werden kann als der Naturschiefer. Es lassen sich aus diesen leichte Zwischenwände, Decken, Wandverkleidungen, Füllplatten für Luftschiffhallen und ähnliche Gebäude und Schalttafeln für die elektrische Industrie u.s.w. herstellen. Neuerdings wird der Asbestzementschiefer mit Erfolg auch zur Herstellung von Rohren benutzt (Kallauner, Wasserleitungen mit Eternitröhren. Beton und Eisen **1929**, Nr. 16).

Gefärbte Zementwaren. Dachsteine. Die Dachsteine sind ein Ersatz der früher nur durch Brennen erzeugten Tonziegel. Sie werden entsprechend dem ursprünglichen Tonziegel in allen Formen hergestellt, die auch für Dachziegel in Betracht kommen, also als Biberschwänze, Rautensteine, Falzziegel u. s. w. Ursprünglich wurden sie ungefärbt in den Handel gebracht. Neuerdings ist man aus ästhetischen Gründen fast allgemein zur Färbung übergegangen, da die zementgrauen Dächer, die beim Weglassen der Farben entstehen, häßlich wirken. Die Herstellung der Steine geschieht entweder auf Schlagtischen oder auf Pressen, von denen es zahlreiche mehr oder weniger komplizierte gibt. Auch Stampfen in Stehformen wird bisweilen angewandt. Am rationellsten arbeiten die Maschinen.

Das Färben wird durch Zusatz von Farben erzielt, u. zw. färbt man in der Regel nur die Oberschicht, um Farbe zu sparen, ähnlich wie man ja gewöhnlichstem Ton durch Aufbringung einer dünnen Schicht Engobe-Tons eine bessere Farbe gibt. Je nach Anwendung der Farbe gibt es rote und schwarze Ziegel. Die Farbe ist hier von ganz besonders großer Wichtigkeit, da die Ziegel in großen Flächen, die hell vom Licht bestrahlt sind, zusammen verlegt werden und deshalb die Farbe ganz besonders stark wirkt.

Glasierte Zementwaren. Die Wandplatten, die in ganz verschiedener Größe hergestellt werden, sind ein Ersatz für die Baukeramiken, deren Herstellung ursprünglich nur durch Brennen geeigneter Tonerzeugnisse erfolgte. Bei den Zementwandplatten wird wie bei allen anderen Zement- und Betonwaren niemals der fertige Stein gebrannt, sondern nur der Zement, und dieser erhärtet zusammen mit dem Sand zu Stein, dem dann durch entsprechende verschiedene Arbeitsverfahren eine Oberfläche gegeben werden muß, die für das Auge angenehm ist. Die Verschönerung der Oberfläche wird am besten erzielt durch die sog. Kaltglasuren, von denen es verschiedene Arten (Keramentglasuren WEITHALER u. s. w.) gibt. Die Kaltglasuren werden nicht nur auf die fertiggestampften oder gepreßten Platten einfach aufgebracht, sondern es kann auch noch eine Formung der Kaltglasuren stattfinden dadurch, daß man auf die noch nicht erhärtete Glasur aus einer Düse Luft bläst, wodurch dann leichte Wellenbewegungen in der Glasur hervorgerufen werden, die steinartig erstarren. Bringt man 2 Farbschichten vor diesem Beblasen auf die Oberfläche der Platten übereinander, so entstehen mehrfarbige Platten, da die oberste Farbschicht durch die Einwirkung der strömenden Luft beiseite geschoben wird. Auch durch Aufstreuen von Farbpulver und Verblasen erreicht man bisweilen recht gute Resultate. Bemerkenswert ist, daß die Kaltglasurplatten in den letzten Jahren sich sehr weitgehend für künstlerische Bauten eingeführt haben und von guter ästhetischer Wirkung sind. Sie können nicht mehr als einfache Imitation von Keramiken bezeichnet werden, sondern sind ein selbständiger Baustoff geworden, der gegenüber den gewöhnlichen Keramiken den Vorzug hat, daß er sich in vielgestaltiger Weise in großen Formstücken mit besonders zahlreichen Farben und Tönungen und ev. sogar am Ort der Verwendung herstellen läßt.

c) Betonwerksteine. Die Betonwerksteine sind auch eine besondere Art der Betonwaren, da sie im Kern aus denselben Rohstoffen hergestellt werden wie diese Betonwaren, nämlich aus Beton, u. zw. aus gewöhnlichem Kiesbeton. Für die Oberfläche nimmt man zwar auch Beton, verwendet aber nicht Kies, sondern besondere Steinkörnungen als Zuschlag. Dadurch erhalten die Oberflächen der Werksteine ein schönes Äußere, besonders dann, wenn sie in entsprechender Weise durch Scharrieren u. dgl. nach der Erhärtung behandelt werden. Demgemäß lautet die Begriffserklärung für Betonwerksteine nach PROBST, „Betonwaren und Betonwerksteine“, Zementkalender 1930, wie folgt:

Betonwerkstein (fühere Bezeichnung: Kunststein): Im Äußeren durch besondere Deckschicht veredelter bzw. verschönerter Betonstein, bei dem der Betonkern verdeckt wird. Kern: Kiesbeton; Oberfläche: Kunststeinmasse aus farbiger Natursteinkörnung oder -mehl (nicht künstlich gefärbter Sand) und Normenzement.

Überarbeitung ist unbedingt erforderlich; sie erfolgt: 1. steinmetzmäßig (von Hand oder maschinell); 2. Absäuern; 3. Abwaschen; 4. Schleifen und (ev.) Polieren. Steinmetzmäßig bearbeitet werden weitaus die meisten wertvolleren Betonwerksteine, da allein durch dieses steinmetzmäßige Bearbeiten der Oberfläche ein solches Aussehen gegeben wird, daß das Auge befriedigt ist. Absäuern ist gewöhnlich nur für solche Waren zulässig, bei denen weniger auf gutes Aussehen als auf einfache Bloßlegung des Kornes Wert gelegt wird, z. B. Treppenstufen u. dgl.

Verwendet werden für die Betonwerksteine alle möglichen Körnungen von solchen Steinarten, die auch bisher für Steinhauerarbeiten Verwendung fanden, mit Ausnahme von Marmor, Porphyr, Sandstein und besonders Muschelkalk.

Die Rohstücke für die Betonwerksteine werden genau wie die Betonwaren in entsprechenden Formen hergestellt. In diese Formen aus Holz oder Gips bringt man zunächst die Oberflächenmasse ein, die dann mit der Hinterfüllmasse hinterstampft wird. Die Bearbeitung des fertig erhärteten Steines kann entweder durch einfaches Absäuern oder besser durch steinmetzmäßiges Bearbeiten, Schleifen u. dgl. vorgenommen werden.

Für die steinmetzmäßige Bearbeitung kommen alle diejenigen Arbeitsweisen in Betracht, welche auch für normale Werksteine aus dem Bruch üblich sind. Von dem normalen Werkstein unterscheiden sich die Betonwerksteine lediglich durch ihr inneres Gefüge und durch ihre Herstellung, meist auch durch ihre große Gleichmäßigkeit. Gut hergestellte Betonwerksteine stehen Naturwerksteinen nicht nach. Sie übertreffen sie im Gegenteil dadurch, daß sie gleichmäßiger sind, in großen Stücken verhältnismäßig mühelos hergestellt werden und gegebenenfalls mit Eisen bewehrt werden können. Außerdem haben sie noch eine große Wetterbeständigkeit, ein Umstand, der besonders wichtig ist und bereits dazu geführt hat, daß bei der Restaurierung verwitterter Baudenkmäler und bei der Ersetzung zerstörter Bildhauereien statt des zerstörten Natursteines Kunststeine verwendet werden. Besonders bemerkenswert sind hier die Figuren am Zwinger in Dresden und die Säulen am Parthenon in Athen, die in einer zu den anderen Werkstücken passenden Farbtönung nur aus Betonwerkstein herzustellen waren.

Besonders große Anwendung haben die Feinbetonsteine gefunden für Gartenschmuckstücke und für Grabdenkmäler. Als Arbeitsverfahren dient meistens das Stampfverfahren, da jeder Stein für sich hergestellt werden muß. Für die Behandlung der fertigen Steine können Lufthämmer und Scharriermaschinen herangezogen werden.

In neuerer Zeit hat sich zur Entfernung der mit einer Zementschicht überzogenen Oberfläche ein neues Verfahren eingeführt, nämlich das Contex-Verfahren, welches aus Amerika stammt. Nach diesem Verfahren wird die Schalung mit einer Lösung bestrichen, welche die oberste Schicht des Zementes am Erhärten hindert, also mit einem Zementgift. Dieses Gift ist beim Contexverfahren einfach Zucker, der bekanntlich jedem Zement das Erhärten unmöglich macht. Der Zucker ist mit Dextrin o. dgl. zu einer dicken Flüssigkeit angemacht, um das Ablaufen zu verhindern (Probst, Das Contex-Verfahren zur Behandlung von Betonflächen [Beton und Eisen **1927**, 404]).

d) Terrazzo ist eine schon seit Jahrtausenden gebräuchliche Art der Kunststeinherstellung, die darin beruht, daß man Steinkörnchen verschiedener Körnung mit einem Bindemittel zusammenkittet und die steinartig erhärtete Masse anschleift. Hierdurch wird das Innere der Körnchen bloßgelegt, und es entsteht eine gesprenkelte Oberfläche, deren Farbe durch die verwendeten Steinarten bestimmt wird. Wichtig ist, daß man bei der Terrazzoherstellung Steine heranzieht, deren Farbe sich in der Luft nicht trübt, die sich nicht allzu schnell abnutzen und die einen gleichen Abnutzungsgrad aufweisen, damit nicht durch Abnutzung nur einer Gesteinsart Löcher entstehen. Außerdem muß in richtigen Korngrößen gearbeitet werden, damit nur wenig Zement nötig ist, da der Zement nicht sichtbar werden soll. Auch der Terrazzo kann entweder in Formstücken hergestellt oder an Ort und Stelle zubereitet werden (Terrazzoböden).

Terrazzoformstücke. Als Terrazzoformstücke kommen in Betracht Spülbecken, Treppenstufen, Badewannen, Tischplatten u. dgl. Sie werden in Fabriken

hergestellt. Das Schleifen geschieht heute fast ausnahmslos mechanisch durch entsprechende Maschinen, da sonst die Rentabilität in Frage gestellt wird.

Terrazzoböden werden heute gleichfalls durch elektrische transportable Maschinen mechanisch geschliffen; das Schleifen von der Hand, wie es früher bei uns, hauptsächlich durch Italiener, durchgeführt wurde, kann nur noch für ganz kleine Ausführungen in Betracht kommen. Bemerkenswert ist, daß bei den Terrazzoböden sehr häufig mit dem Auftreten von Rissen gerechnet werden muß. Es ist deshalb zweckmäßig, in nicht allzu großen Entfernungen Dehnungsfugen anzubringen. Diese lassen sich am besten herstellen und verdecken durch entsprechende Mosaikarbeiten, die auch hierher gehören. Zur Herstellung von Mosaik werden kleine Steinchen und Formstückchen von Natursteinchen in Zementmörtel verlegt; die Oberfläche kann wie bei Terrazzo geglättet werden.

e) Leichtsteine. Auch auf andere Weise als nach der bereits auf S. 92ff. beschriebenen Weise können Leichtsteine hergestellt werden, nämlich durch Herstellung von Gasbeton, der aus reinem Zement gemacht wird. Gasbeton besteht aus abgebundenem Zement, der dadurch leicht gemacht ist, daß man in ihm für die Anwesenheit zahlreicher Gas- oder Luftblasen gesorgt hat. Diese Gasblasen können auf zweierlei Weise in den Zement eingebracht werden, entweder dadurch, daß man den Zement vor dem Anmachen mit Wasser mit einem Metallpulver versetzt, das beim Zusammenkommen mit dem Kalkhydrat des Zementes Wasserstoff entwickelt. Als solche Metallpulver nimmt man entweder feinstes Pulver von Magnesium oder einer Legierung von Magnesium und Calcium oder Aluminium und dgl., oder man mischt den Zement beim Anmachen mit einer schaumbildenden Flüssigkeit, wie sie beispielsweise auch im Schaumlöschverfahren (s. Bd. V, 285) Verwendung findet. Der abbindende Zement bewahrt dann die Struktur der aufgeblähten Masse und erhärtet zu einem sehr leichten Gestein. Da die einzelnen Poren gemäß der Entstehungsart gegeneinander geschlossen sind, schwimmen die so hergestellten Leichtsteine, falls sie ein Raumgewicht unter 1 haben, auf dem Wasser. Sie sind nagel- und sägbar, also leicht zu bearbeiten, und gut wärmehaltend. Die Industrie dieser Art Zementleichtsteine ist noch in der Entwicklung begriffen.

Literatur: MEYER, Aluminium und Zement. *Chem.-Ztg.* 1928, 4. – Derselbe, Aluminium und Gasbeton. Zement 1927, 1263. – PLATZMANN, Die Einwirkung von Aluminium und Zink auf Zement. *Chem.-Ztg.* 1927, 833. – MEYER und PUKALL, Eisen und Gasbeton. Beton und Eisen 1928, 68.

C. Edelputz. Die Edel- und Steinputze gehören auch noch zu den Kunststeinen, wenn sie auch nicht in Fabriken, sondern direkt am Bauwerk hergestellt werden. Man unterscheidet solche Putze, die aus Steinkörnungen verschiedener Art gewöhnlich mit einem Weißkalk hergestellt werden und verhältnismäßig weich sind, und die viel härteren Putze, welche meistens Zement enthalten.

1. Edelputz. Die Edelputze eignen sich für solche Bauwerke, die mechanisch nicht beeinflußt werden, also für Häuser-Fassaden außerhalb der Reichweite. Sie sind wetterbeständig und bestehen aus Körnungen verschiedener Steine, die gefärbt sind. Ihre Oberfläche erhalten sie bereits bei der Herstellung durch besondere Arbeitsweisen. Eine Behandlung nach der Erhärtung ist nicht notwendig.

2. Steinputz. Die Steinputze sind wesentlich härter als die Edelputze; sie können also auch für Hauseingänge, Warteräume u. s. w. verwendet werden, da sie mechanisch nicht so leicht beschädigt werden können. Sie müssen nach der Herstellung bearbeitet werden, u. zw. steinmetzmäßig durch Stocken, Scharrieren, Zahnen, Spitzen u. s. w. Wichtig ist, daß die Steinmetzarbeiten nicht zu früh einsetzen. Der Putz darf erst dann behandelt werden, wenn das Steinkorn durchschlagen wird, wenn es sich also nicht mehr wegen ungenügender Härte des Bindemittels aus dem Putz löst. Grundsätzlich soll erst nach 7—14 Tagen, je nach der Jahreszeit, mit den Steinmetzarbeiten begonnen werden.

D. Gegossene Steine. Schließlich seien noch diejenigen Steine behandelt, die aus dem glühendflüssigen Material gegossen werden. Derartige Steine wurden schon vor 200 Jahren aus Hochofenschlacke in Schweden hergestellt und zu Hausbauzwecken verwendet. Für diese Art der Verwendung eignen sie sich heute nicht mehr, da man große Anforderungen an die Wärmehaltung der Häuser stellt. Man verwendet daher die gegossenen Steine, die eine sehr große Dichte, Zähigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchungen aufweisen, dagegen für den Hausbau eine viel zu große Wärmeleitfähigkeit haben, nur für solche Zwecke, bei denen eine große Anforderung an die Widerstandsfähigkeit der Steine gegen mechanische Abnutzung gestellt wird, zum Beispiel für Fußböden und Straßenbeläge. Alle derart gegossenen Steine bestehen aus Silicatschmelzen, die glühendflüssig vergossen und dann unter langsamer Kühlung (Temperung) erstarren gelassen werden. Es eignen sich für das Verfahren Kupferschlacke (Mansfelder Pflastersteine), Hochofenschlacke, Müllschlacke und Basalt. Hochofenschlacke wird ebenso wie Kupferschlacke als Nebenprodukt bei den verschiedenen Hüttenprozessen gewonnen; sie dient besonders zur Herstellung von Pflastersteinen. Die Mansfelder Kupferschlacke (s. Kupfer) hat sich seit Jahren als Pflasterstein sehr gut bewährt. Neuerdings ist man dazu übergegangen, nicht bloß Nebenprodukte in dieser Weise zu verarbeiten, sondern Basalt direkt zu schmelzen und ihn dann in entsprechende Formen zu gießen. Aus Müllschlacke und Basalt werden besonders hochsäurefeste Formstücke gewonnen, die zweifellos eine große Zukunft haben.

Literatur: R. Grün, Der Beton. Verlag Springer, Berlin 1927. Derselbe, Der Zement. Verlag Springer, 1928. — Lehner, Die Kunststeine. Hartlebens Verlag, Wien 1927. Mörsch, Der Eisenbetonbau. 5. Aufl., Verlag Konr. Wittwer, Stuttgart 1920. E. Probst, Handbuch der Zementwaren- und Kunststein-Industrie. Carl Marhold, Verlagsbuchhandlung, Halle a. d. S. 1927, 3. Aufl. — Schoch, Die Mörtelbindestoffe. Herausgegeben von Dr. Ing. H. Nitzsche, *Tonind.-Ztg.* Berlin 1928. — Seipp, Baustofflehre. Verlag Ludwig Degener, Leipzig 1926. Wecke, Handbuch der Zementliteratur. Zementverlag G. m b. H., Charlottenburg 1927. *R. Grün.*

Kunstwolle s. Wolle.

Küpendruckschwarz B, G und **Küpendrucktiefschwarz** BD (*Ciba*) dienen zum Bedrucken von Hemden- und Blusenstoffen, auch auf Naphtholgrund. *Ristenpart.*

Küpenfarbstoffe sind Farbstoffe, die zwecks Färbung von Faserstoffen erst durch alkalische Reduktionsmittel in lösliche Leukokörper übergeführt werden, die nach dem Aufziehen auf die Faser durch den Luftsauerstoff zu den ursprünglichen Farbstoffen zurück oxydiert werden. Ihre Herstellung s. unter Algolfarbstoffe, Bd. **I**, 195; Anthrafarbstoffe, Bd. **I**, 515; Cibafarbstoffe, Bd. **III**, 435; Cibanonfarbstoffe, Bd. **III**, 438; Helindonfarbstoffe, Bd. **VI**, 132; Hydronfarbstoffe, Bd. **VI**, 211; Indanthrenfarbstoffe, Bd. **VI**, 220; Indigo, Bd. **VI**, 233. Über ihre Verwendung s. Färberei, Bd. **V**, 48; Druckerei, Bd. **III**, 780 ff. Vgl. ferner die Beiträge Anthrachinonfarbstoffe, Bd. **I**, 505; indigoide Farbstoffe, Bd. **VI**, 247; Indigo, künstlicher, Bd. **VI**, 233, sowie Farbstoffe, künstliche, Bd. **V**, 109.

Kupfer, *Cu*, Atomgewicht 63,6, besitzt eine charakteristische hellgelbrote bis rosenrote Farbe, krystallisiert tesseral (hexakisoktaedrisch) und hat die Härte des Kalkspats (3), ist also verhältnismäßig weich. *D* 8,83—8,94. Nach Stahl beträgt das *spez. Gew.* des Kupfers D^{15} von völlig gasfreiem, dichtem, festem und reinem Raffinadkupfer in Luft 8,95594, D^{1165} von flüssigem Kupfer 8,4322, *D* von gewöhnlichem Kupfer-Feuer-Raffinat bei 1100° 8,248, bei 1150° 8,227, bei 1250° 8,185, bezogen auf den luftleeren Raum, 0° und Wasser von 4° 8,740. Der kubische Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Stahl für das feste Kupfer im Mittel für 1° 0,0000525, für das flüssige Kupfer 0,0000540. *Schmelzp.* nach Holborn und Day bei Luftzutritt 1064°, bei Luftabschluß 1084°, *Kp* 2310° (*Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 1190). Bei heller Rotglut ist Kupfer gut schweißbar. Es ist außerordentlich zähe und sehr dehnbar. Die Zähigkeit steigt mit der Dichte und wird durch Zusatz kleiner Mengen von *Pb*,

As, *P* u. a. noch erhöht. In der Dehnbarkeit folgt es gleich auf *Au* und *Ag*; es läßt sich zu feinsten Blättchen (0,0026 *mm*) strecken und zu feinstem Draht ausziehen. In der Festigkeit wird es nur von *Fe* übertroffen. Die Zugfestigkeit beträgt in günstigen Fällen bis 40 kg/mm^2, die Druckfestigkeit bis 60 kg/mm^2; sie wird durch Zusatz von wenig *As*, *Ni* erhöht, durch geringe Mengen *Bi* aber ganz wesentlich erniedrigt; ebenso fällt sie mit steigender Temperatur. Die spezifische Wärme ist 0,092. Das Leitvermögen für Wärme und Elektrizität ist sehr groß. Setzt man das Leitvermögen des *Ag* für Wärme = 100, so ist das des *Cu* = 73,6 und das des *Fe* = 11,9. Die elektrische Leitfähigkeit kommt derjenigen des bestleitenden Metalls (*Ag*) sehr nahe. Sie beträgt 58,5—60, wenn man die Leitfähigkeit des *Hg* = 1,063 (Querschnitt 1 mm^2, Länge 1 *m*, Temperatur = 15°) setzt. Unter gleichen Umständen hat *Ag* 61—64. Der spezifische Leitungswiderstand beträgt 0,016—0,017. Die Leitfähigkeit des Kupfers wird durch Fremdkörper in ihm stark beeinflußt, am stärksten durch Arsen. Sie beträgt nach LE CHATELIER, wenn die des Silbers gleich 100 gesetzt wird:

Cu rein	93,08	*Cu* mit Spur *Zn*	85,05	*Cu* mit 1,22% *Ag*	86,91
Cu mit Spur *As*	57,80	*Cu* „ 0,48% *Fe*	34,56	*Cu* „ 3,50% *Au*	65,36
Cu „ 5,4% *As*	6,18	*Cu* „ 2,52% *Sn*	32,64	*Cu* „ 0,29% *Pb*, 0,31% *Sb*	64,5

Die Schmelzwärme beträgt für 1 *kg* 43,0 *Kcal.*, für das Grammatom 2,7 *Kcal.* Flüssiges Kupfer absorbiert besonders in der Zähpolperiode Wasserstoff und Kohlenoxyd, welche beim Erstarren teils entweichen, teils als Bläschen im Kupfer eingeschlossen bleiben. Massives *Cu* ist bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft und auch in feuchter Luft, sobald sie frei von CO_2 ist, nicht oxydierbar. Bis zum Glühen erhitzt, oxydiert es sich und läuft in allen möglichen Farben an (braunorange, rosenrot, violett, gelb, blaugrün, fleischrot, grau, stahlweiß). Unter dem Einfluß von Luft, Wasser und Kohlensäure bedeckt es sich mit einem dünnen Überzuge von blaugrüner Farbe (echte Patina, Grünspan). Er besteht aus einem basischen Kupfercarbonat. Wenn die Luft H_2S-haltig ist, so erhält der Überzug eine unscheinbare schwarzbraune Farbe, herrührend von *CuS*. Von HNO_3 wird Kupfer leicht aufgelöst; von anderen Säuren (HCl, H_2SO_4) wird es nur in Gegenwart von Sauerstoff angegriffen. Auch NH_3, Alkalien, *Cl*, *F* u. s. w. vermögen *Cu* in Lösung zu bringen. Die Salze des *Cu* wirken brechenerregend, gelten aber im allgemeinen, in geringen Dosen (0,3—0,5 *g*) genossen, als nicht giftig; starke Gifte aber sind die Salze des *Cu* mit flüchtigen fetten Säuren.

Geschichtliches. Das Kupfer gehört zu den wenigen Metallen (NEUMANN, Die Metalle, 1904), die schon in vorgeschichtlicher Zeit bekannt waren und zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet wurden. Die oft erörterte Frage, ob dem Kupfer (der Bronze) oder dem Eisen der zeitliche Vorrang in der Dienstbarkeit für den Menschen gebührt, ist jetzt wohl endgültig zugunsten des Eisens entschieden. Wenn aus vorgeschichtlicher Zeit hauptsächlich nur Funde an kupfernen Gegenständen vorliegen, so ist das ungezwungen damit zu erklären, daß Kupfer (Bronze) recht widerstandsfähig gegen Luft und Feuchtigkeit ist, Eisen dagegen sehr leicht rostet und rasch zu Staub zerfällt, der sich wenig von seiner Umgebung unterscheidet. Eisen ist ferner ein weit verbreitetes Element, das auf der Erde überall anzutreffen ist; Kupfer ist zwar nicht gerade selten, aber doch weit weniger häufig als Eisen. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß der vorgeschichtliche Mensch schon längst die Bekanntschaft mit Eisenerzen gemacht hatte, bevor auch Kupfererze seine Aufmerksamkeit erregten. Dazu kommt, daß die Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen weit schwieriger ist als die des Eisens. Eisen wird schon bei 700° als weiche schwammartige Masse aus den Erzen ausgeschieden und kann durch Hämmern und Schmieden leicht in die gewünschte Form gebracht werden. Kupfer erfordert zu seiner Reduktion höhere Temperaturen, wie sie der vorgeschichtliche Mensch schwer erzeugen konnte. Die Herstellung der Bronzen erfordert zudem noch die Kenntnis der Vorkommen des seltenen Zinns und seiner Gewinnung aus den Erzen. Die Erzeugung von Kupfer und Bronze war mithin an den Ort des Vorkommens gebunden. Da aber Kupfererze und Zinnerze nur selten nebeneinander vorkommen, setzt die Herstellung der Bronze schon das Vorhandensein eines entwickelten Handelsverkehrs voraus. Wenn also kupferne und bronzene Gegenstände an Orten gefunden wurden, wo Kupfermineralien fehlen, so können sie nur durch Handel und Austausch an die Fundstelle gekommen sein, was wiederum auf eine höhere Kultur und auf ein jüngeres Alter der Funde schließen laßt.

Beim Eintritt in die Geschichte war das Kupfer ein bereits allgemein bekanntes Metall. Die ältesten Kulturvölker (Assyrier, Chaldäer, Ägypter, Phönizier u. a.) bedienten sich des Kupfers und der Bronze in ausgedehntem Maße zur Anfertigung von Waffen, beim Bau ihrer Städte, Tempel und Paläste, zur Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckgegenständen und schließlich auch als

Zahlungsmittel. Die Helden vor Troja führten, wie uns HOMER berichtet, Schilde und Waffen aus Kupfer und Bronze, die in kunstvoller Weise geschmiedet und mit reichen Verzierungen geschmückt waren. Die alten Ägypter trieben erwiesenermaßen schon seit 5000 vor Christi Geburt regen Kupferbergbau auf der Halbinsel Sinai. Dazu kamen in späterer Zeit noch andere Kupferbergwerke an verschiedenen Stellen des Reiches. Die Phönizier waren Meister in der Herstellung von Bronzen und im Gießen derselben zu Säulen, Statuetten, Hohlgefäßen u. a. Durch sie erreichten die Bronzegegenstände eine weitgehende Verbreitung und Verwendung. Das Kupfer zur Herstellung der Bronzen gewannen die Phönizier zum großen Teil aus eigenen Gruben auf der Insel Cypern, die wegen ihres Reichtums an dem roten Metall weit und breit berühmt war, so daß die Römer das Metall aes cyprium nannten, woraus der Name cuprum entstanden sein soll. Für die Römer war Hispanien die überaus reiche Quelle, aus welcher sie ihren Kupferbedarf deckten. In den Zeiten der Völkerwanderung kam der Kupferbergbau in den meisten der damals bekannten Länder zum völligen Erliegen. Die ersten Angaben über die neue Aufnahme der Kupfererzgewinnung in Deutschland stammen aus dem 10. Jahrhundert. Im Jahre 968 wurde von den Franken unter OTTO I. der Kupferbergbau am Rammelsberge bei Goslar eröffnet, der heute noch im Gange ist. Mit Beginn des 13. Jahrhunderts, 1199 erster Betrieb eroffnet, folgt Mansfeld, das bis zur Jetztzeit in Deutschland die führende Rolle in der Kupfergewinnung zu behaupten wußte. Jedoch ist der Anteil Deutschlands an der Weltproduktion an Kupfer verhältnismäßig gering. Die weitaus größte Kupferproduktion weist zur Zeit Amerika, namentlich Nordamerika, auf. Im Jahre 1850 tritt Nordamerika mit wenigen tausend Tonnen als Kupferproduzent auf, um schon 1882 mit etwa 40000 *t* Chile zu überflügeln, das bis dahin als größter Lieferant gegolten hatte. Im Verlauf der weiteren Jahre wuchs die nordamerikanische Produktion bald zu einem Mehrfachen der Gesamtproduktion aller übrigen Länder an, obwohl auch diese nicht unwesentliche Fortschritte zu verzeichnen hatten. Die gewaltige Entwicklung der Technik hatte wie an anderen Metallen so auch an Kupfer einen geradezu riesigen Verbrauch zur Folge, dem Berg- und Hüttenwerke natürlich Schritt halten mußten. Und so sehen wir in den letzten 50 Jahren eine Steigerung in der Weltproduktion an Kupfer, wie wir sie mit der in früheren Zeiten kaum in Vergleich bringen können. Ist doch seit dem Jahre 1800 bis 1912 die *Cu*-Produktion um das 50fache gestiegen; seit 1900 bis 1912 hat sich die Produktion verdoppelt, und seit 1913 hat die Weltproduktion eine weitere Vermehrung um 75% erfahren.

Kupfererze und ihr Vorkommen. Das Kupfer ist ein in der Natur ziemlich verbreitetes Element. Es findet sich nicht selten als Metall in gediegenem Zustande, zum weitaus größten Teil aber in Gemeinschaft bzw. in Verbindung mit anderen Metallen und Metalloiden als Mineral. Die bekanntesten Kupfermineralien sind: Gediegenes Kupfer, Kupferglanz (Chalkosin), Kupferindig (Covellin), Buntkupfererz (Bornit), Kupferkies (Chalkopyrit), Fahlerz (Tetraedrit), Enargit, Bournonit, Atakamit, Rotkupfererz (Cuprit, Kupferblüte), Kupfervitriol, Malachit, Kupferlasur, Chrysokoll u. a. Als Einsprengungen in Schiefern und Tuffen beobachten wir geschwefelte, bzw. auch oxydierte Kupfermineralien.

Gediegenes Kupfer enthält bisweilen geringe Beimengungen an *Ag*, *Bi* u. a., ist aber sonst rein. Es findet sich auf kupferhaltigen Lagerstätten aller Art, wenn auch selten in großen Mengen. Von hervorragend wirtschaftlicher Bedeutung sind die großen Vorkommen am südlichen Ufer des Oberen Sees in Nordamerika. Das gediegene Kupfer ist entstanden durch Reduktion aus seinen Salzlösungen, vornehmlich wohl aus Vitriol. Dieser Umstand erklärt auch seine weite Verbreitung und die Art seines Vorkommens.

Kupferglanz (Cu_2S: 79,8% *Cu*, 20,2% *S*), verunreinigt meist mit etwas *Fe*, manchmal auch *Ag*. Rhombisch holoedrisch, dicktafelig und kurzsäulig mit hexagonalem Habitus. Auf Gängen neben Kupferkies, Buntkupferkies und Fahlerz, weniger häufig auf Spateisensteingängen und als Einsprengung. In großen Mengen im Westen der Vereinigten Staaten von Amerika und Mexiko, weit weniger häufig in Deutschland (Siegen, Freiberg), in Ungarn, im Ural, Altai, in Cornwall. Wichtiges Kupfermineral.

Kupferindig (CuS: 66,4% *Cu*, 33,6% *S*), als Verunreinigung etwas *Pb* und *Fe*. Hexagonal, holoedrisch, klein- und dünntafelig nach der Basis. Krystalle selten. Als Verwitterungsprodukt meist nur als dünne Haut auf Kupfersulfiden. Im Mansfelder Kupferschiefer; in Chile, Bolivia, Montana.

Buntkupferkies (Cu_3FeS_3: 55,5% *Cu*, 16,4% *Fe*, 28,1% *S*). Regulär, holoedrisch, hexaedrisch mit unebenen Flächen, zu traubigen Gruppen vereinigt. Krystalle selten, meist derb trümmerartig. In großen Mengen im Westen der Vereinigten Staaten von Amerika, in Mexico, Südamerika mit Kupferkies und Kupferglanz, in Europa seltener, als Einsprengung im Kupferschiefer. Wichtiges Kupfererz.

Kupferkies ($CuFeS_2$: 34,5% *Cu*, 30,5% *Fe*, 35% *S*), zuweilen gold- und silberhaltig. Tetragonal, sphenoidisch, hemiedrisch pyramidal, sonst derb, traubig, nierig, eingesprengt. Wichtigstes und häufigstes Kupfererz. Auf allen Erzrevieren mit anderen Schwefelmetallen wie Pyrit (oft innigst verwachsen), Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerz, als Imprägnation und Ausscheidung in Magnetkies, Kupferschiefern, ferner neben Spateisenstein, Zinnerzen u. a. in Canada (Sudbury), Vereinigte Staaten von Amerika, Chile, Mexico, Norwegen, Erzgebirge, Mansfeld, Mitterberg u. a.

Fahlerz ($x\ Cu_9Sb_3S_9 + Zn_6Sb_2S_9$ mit 30—40% *Cu*, 25% *Sb*, 3—6% *Zn*). Die Zusammensetzung der Fahlerze variiert außerordentlich. *Cu* kann teilweise durch *Ag*, *Zn* durch *Fe*, *Hg*, *Pb* und *Mn*, *Sb* durch *As* und *Bi* vertreten sein. Ungeachtet der wechselnden chemischen Zusammensetzung ist die Krystallform einheitlich. Regulär tetraedrisch, hemiedrisch. Auf Gängen, in Europa selten, in großen Mengen im Westen von Nord-, Mittel- und Südamerika (Montana, Utah, Arizona, Mexico, Peru, Chile). Hier bildet es ein wichtiges Kupfererz.

Bournonit ($CuPbSbS_3$: 42,6% *Pb*, 13% *Cu*, 24,6% *Sb*, 19,8% *S*), enthält manchmal etwas *As*. Rhombisch, holoedrisch. Auf Gängen neben Blei- und Antimonerzen im Harz, in Cornwall, bei Přibram, in Mexico, Bolivien, Peru, Chile. In den letztgenannten Ländern wichtig als Blei- und Kupfererz.

Atakamit [$CuCl_2$, $3\,Cu(OH)_2$: 59,43% *Cu*, 16,64% *Cl*, 11,20% *O*, 12,67% H_2O]. Letzteres entweicht erst bei 200°. Rhombisch holoedrisch; derb mit stengeliger, blätteriger oder körniger Struktur, nierenförmig und als Sand. In Deutschland selten (Schwarzenberg i. E. und Braubach a. Rh.), in großen Mengen in Peru, Chile, bei Adelaide in Australien. Hier ist es ein wichtiges Kupfererz.

Rotkupfererz (Cu_2O: 88,8% *Cu*, 11,2% *O*). Regulär hemiedrisch. Derb, körnig, dicht, haarförmig. Im Ausgehenden von Kupfersulfiden (Kupferkies) und meist daraus entstanden. Oft verwachsen mit Limonit. Wichtiges Kupfererz. Siegerland, Cornwall, Ural, Arizona, Sonora, Chile, Peru, Bolivien, Südaustralien.

Malachit [$CuCO_3$, $Cu(OH)_2$: 71,9% *CuO* (= 57,4% *Cu*), 19,94% CO_2, 8,16% H_2O]. Monoklin holoedrisch. Derb, in niedriger, traubiger, schaliger Form, als Anflug und Beschlag. Häufig in allerdings meist nicht großen Mengen im Ausgehenden von Kupfererzgängen, im eisernen Hut als Zersetzungsprodukt von Sulfiden neben Limonit und Azurit. Siegerland, Harz, Chessy, Cornwall, Ural, Otavi, Amerika, Australien. Häufig und in großen Mengen findet es sich in kalkigen Sanden mit Azurit und Kupferglanz, entstanden durch Infiltration von Kupferlösungen in diese, Deutschland, Angola, Brasilien, Rußland. Der Malachit ist ausgezeichnet durch seine schöne smaragdgrüne bis apfelgrüne Farbe und seidenartigen Glanz.

Kupferlasur, Azurit [$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$: 69,19% *CuO* (= 55,2% *Cu*), 25,58% CO_2, 5,23% H_2O]. Monoklin holoedrisch. Derb strahlig, in traubigen Formen und als Anflug. Azurit ist ein dem Malachit sehr verwandtes Mineral; der letztere ist aus dem ersteren durch Austreten von Kohlendioxyd und Aufnahme von Wasser entstanden. Azurit = $3\,CuO$, $2\,CO_2$, $H_2O = 6\,CuO$, $4\,CO_2$, $2\,H_2O$; Malachit = $2\,CuO$, CO_2, $H_2O = 6\,CuO$, $3\,CO_2$, $3\,H_2O$. Vorkommen wie Malachit, besonders schöne Krystalle: Chessy bei Lyon. Der Azurit besitzt eine prächtige lasurblaue bis smalteblaue Farbe. Lokal können Malachit sowohl wie Azurit als wichtige Kupfererze auftreten.

Dioptas (H_2CuSiO_4) und Chrysokoll ($CuSiO_3 + 2\,H_2O$). Die Zusammensetzung beider Mineralien ist schwankend. Als Erz kommt in einigen Fällen Chrysokoll in Betracht, Dioptas kaum.

Kupfererze, eingesprengt in Schiefern und Tuffen (BECK, Lehre von den Erzlagerstätten, Bd. II, Berlin 1909). Dafür kann als typisches Beispiel das Mansfelder Kupferschiefervorkommen gelten, welches für Deutschlands Kupfererzeugung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Das Mansfelder Vorkommen findet sich am Südostrand des Harzes und steht jedenfalls mit anderen ähnlichen Gebilden, die als Ausgehendes am ganzen Südrand des Harzes wie an den Grenzen des Thüringer Waldes erscheinen, in engstem Zusammenhang. Die Mansfelder Lagerstätte gehört mit ihren Nachbarn der Zechsteinformation an. Andere deutsche Vorkommen dieser Art (Richelsdorf, Frankenberg, Stadtberge, Bieber im Spessart) sind anderen geologischen Alters. Der Kupferschiefer von Mansfeld und Umgebung kennzeichnet sich als schwarzer Mergel mit reichem Bitumengehalt. Der Kupfergehalt ist gestützt auf die Anwesenheit von äußerst fein eingesprengtem Kupferkies, Buntkupferkies, Kupferglanz u. a. Der Metallgehalt ist wechselnd, und nicht alle Schiefer sind schmelzwürdig. Im Durchschnitt halten die Schmelzerze 2,5% Kupfer. Der Bitumengehalt schwankt von 10—17%. Die Schiefer führen neben *Cu* auch *Ag*, *Zn*, *Pb*, *Ni*, *Co*, *Mn*, *Fe* und in sehr geringen Mengen *Se* und *Mo*. Der Silbergehalt verhält sich zum Kupfergehalt wie 1 : 200.

Eine erst in neuester Zeit bekanntgewordene Kupfererzlagerstätte ähnlicher Art ist das Vorkommen in Katanga im belgischen Kongo. Als Kupfererze treten hier hauptsächlich Malachit und Chrysokoll auf, seltener Azurit und noch weniger Kupferkies und Cuprit. Diese Erze sind als Imprägnation in ein Gebilde von Sandstein, Schiefern, Kalken und Konglomeraten eingebettet. Der Kupfergehalt beträgt 6—8%, in reicheren Distrikten 12—15%. Die Erze sind teilweise gold- und silberführend (3 *g Au* und 72 *g Ag* pro 1 *t*). Der Kupferinhalt des Lagers Katanga wird auf 2 000 000 *t* geschätzt.

Außer den Erzen kommen für die Gewinnung von Kupfer auch noch kupferhaltige Zwischenprodukte von der eigenen Verhüttung und derjenigen anderer Metalle in Betracht (Steine, Speisen, Krätzen, Kiesabbrände, Schlacken, Laugen u. a.). Schließlich kommen hüttenmännisch noch zur Verarbeitung Altmetalle, Abfälle von der Gießerei und der Metallverarbeitung des Kupfers und seiner Legierungen, deren Mengen jährlich für die das Kupfer verarbeitenden Länder sehr groß sind.

Über Erkennung und Nachweis von Kupfer in Erzen u. s. w. s. S. 221.

Gewinnung des Kupfers. Sind die Kupfermineralien schon an und für sich nicht frei von anderen Metallen, so sind die dem Hüttenmann zur Verarbeitung vorliegenden Kupfererze noch verunreinigt durch fremde Erze (Pyrit, Spateisenstein, Arsenkies, Zinkblende, Bleiglanz u. s. w.) und Gangart (Kalk, Quarz, Schiefer u. s. w.). Man sucht die Fremdkörper oft durch Aufbereitung zu entfernen, was indessen nur zum Teil und unter Metallverlusten gelingt. Die zu verhüttenden Erze halten im Durchschnitt selten über 12% *Cu*; meist sind sie ärmer, bis zu 3% und darunter. HOCHSCHILD gibt für die im Jahre 1912 geförderten Erze folgende *Cu*-Gehalte an:

Nordamerika 1,5%, Chile 7,28%, Australien 3%, Afrika 6,47%, Spanien 1,41%, Deutschland 2,33% und Serbien 5,67%.

Oft ist auch eine Aufbereitung überhaupt nicht möglich (Mansfelder Kupferschiefer).

Das Hauptvorkommen in der Natur und auch das für die Verhüttung wichtigste Ausgangsmaterial bilden die geschwefelten Erze, aus denen man sich mit Recht alle anderen Kupfermineralien entstanden denken kann. Eigentliche Arsenkupfererze kommen verhältnismäßig wenig vor, wenn auch fast alle Kupfererze etwas arsenhaltig sind. Oxydische Erze finden sich wohl häufig, doch sind sie meist so arm, daß ihre Verarbeitung erst in neuester Zeit möglich geworden ist, nachdem geeignete, entsprechend billig arbeitende Verfahren auf nassem Wege ausgearbeitet worden sind; für einzelne Gruppen dieser Erze ist aber die Schaffung eines solchen Verfahrens bis jetzt nicht gelungen. Aus den Sulfiden hervorgegangen, bilden die oxydischen Erze die obere Schicht dieser Kupfererzlagerstätten, oder sie sind durch Infiltrationen von Kupferlaugen in meist kieselige Gesteine entstanden.

Die Kupfergewinnung ist eine uralte Industrie. Von den primitivsten Anfängen bis zu den heutigen vorzüglich ausgebauten Methoden hat sie gewaltige Umwälzungen erfahren müssen. Unsere metallurgischen Kenntnisse haben sich dabei erweitert. War es in früheren Zeiten dem Hüttenmann so ziemlich unbenommen, sich überall da anzusiedeln, wo er es für seine Zwecke am passendsten und bequemsten fand, so ist er heute in der Wahl des Ortes durch gesetzliche Vorschriften und wirtschaftliche Bedenken beschränkt. Durch diese Verhältnisse wird natürlich auch die Wahl des Verarbeitungsverfahrens der Erze beeinflußt.

Trotz der großen Umwälzungen nun, die Zeit und Verhältnisse der Kupfergewinnung gebracht haben, kann man auch heute noch zwei grundsätzliche Verhüttungsverfahren unterscheiden, den trockenen und den nassen Weg; unter Umständen werden beide Wege kombiniert. Daneben kommt noch der elektrometallurgische Weg für bestimmte Verhältnisse in Frage.

Den trockenen Weg benutzt man grundsätzlich für die Verarbeitung von Erzen und Hüttenerzeugnissen von hohem und mittlerem Kupfergehalte. Bis zu welcher Grenze man nach unten zu bei dem Kupfergehalte der zu verarbeitenden Materialien gehen kann, hängt hauptsächlich von den Preisen der Brennstoffe ab. Den nassen Weg wendet man grundsätzlich bei allen Erzen an, deren Zugutemachung auf trockenem Wege wegen des niedrigen Kupfergehaltes nicht lohnend ist; auch kann die Art der Gangart dazu zwingen, Kupfererze auf nassem und nicht auf trockenem Wege zu verarbeiten. Bis zu welcher Grenze nach oben bezüglich des Kupfergehaltes dieser Weg noch Vorteile gegenüber dem trockenen Wege bietet, hängt von den Preisen der Brennstoffe, der Lösungs- und Fällungsmittel u. s. w. ab.

Der elektro-metallurgische Weg kommt für Erze kaum in Frage. Dagegen hat sich der elektrolytische Weg für die Raffination des Rohkupfers recht vorteilhaft erwiesen, namentlich bei Gegenwart von Edelmetallen in dem Kupfer, da sie auf diesem Wege sehr weitgehend ausgebracht werden. Auch für die Verarbeitung kupferhaltiger Laugen aus der nassen Verhüttung von Kupfererzen auf Kupfer wird in neuerer Zeit mit Vorteil die Elektrolyse verwendet. Schließlich hat man die Elektrolyse von Steinen versucht, aber nur teilweise mit Erfolg. Elektrothermische Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Erzen sind zwar versucht worden, aber noch nicht im großen in die Praxis zur Einführung gebracht worden.

A. Der trockene Weg der Kupfergewinnung.

Dieser Weg ist am meisten gebräuchlich, da er fast auf alle Kupfererze anwendbar ist, wenn auch damit nicht gesagt sein soll, daß er in allen Fällen am geeignetsten und wirtschaftlichsten ist. Er kommt namentlich für die Verarbeitung von geschwefelten Erzen in Frage. Oxydische Erze, die genügende Kupfergehalte besitzen, können für sich allein auch auf trockenem Wege verarbeitet werden. Die Menge der hierfür in Betracht kommenden Erze ist heute aber nicht mehr ausreichend, und so werden oxydische Erze beim Verarbeiten der sulfidischen Erze auf trockenem Wege da eingeschaltet, wo der Zusatz oxydischen Materiales vorteilhaft oder angebracht erscheint.

Das Verarbeiten der sulfidischen Kupfererze kann nicht wie das der sulfidischen Bleierze durch Abröstung des Schwefels und Reduktion des erhaltenen Oxydes erfolgen, da einerseits infolge des geringen Kupfergehaltes der Erze beim Verschmelzen zuviel Kupfer in den Schlacken verloren gehen würde und andererseits neben den Oxyden des Kupfers auch andere Metalloxyde reduziert werden würden, so daß man nur ein stark verunreinigtes Kupfer erhalten würde, dessen vollständige Raffination mit großen Schwierigkeiten verbunden, unter Umständen überhaupt nicht möglich sein würde. Aus diesem Grunde sucht man den Kupfergehalt des Erzes durch abwechselndes Rösten und Schmelzen in einem sulfidischen Zwischenprodukte stufenweise anzureichern und durch das mehrfache Rösten des Erzes und der Zwischenprodukte namentlich die flüchtigen Fremdkörper, wie Arsen, Antimon u. s. w., zu entfernen. In dem Zwischenprodukte, dem Stein, sammelt man gleichzeitig auch die wertvollen Bestandteile des Erzes, wie die Edelmetalle u. s. w., an.

Seit einigen Jahrzehnten verarbeitet man bei dem Verschmelzen von sulfidischen Kupfererzen auch noch Gold und Silber enthaltende Silbererze, die bis dahin durch Verschmelzen mit Bleierzen, durch das sog. Verbleien — s. Silber — auf ihren Edelmetallgehalt zugute gemacht worden sind; man benutzt also heute das Kupfer und den Kupferstein mit Vorliebe an Stelle des Bleies als Ansammlungsmittel für Edelmetalle. Die Gründe hierfür sind, daß die Auflösungsfähigkeit des Kupfers und Kupfersteines für Edelmetalle wesentlich größer ist als die des Bleies, also man mit weniger Kupfererzen wesentlich größere Edelmetallmengen aus Erzen gewinnen kann. Außerdem treten hierzu noch die weiteren Vorteile des Kupfererzschmelzens gegenüber dem Bleierzschmelzen hinzu, wie größerer Durchsatz des Kupferofens bei gleicher Größe gegenüber dem Bleiofen, die Möglichkeit, mit saurer Schlacke, also mit weniger Zuschlägen zu arbeiten u. s. w.

Die Röstung des Erzes wird nur so weit ausgeführt, daß in dem Röstgut noch genügend Schwefel vorhanden ist, um einen Stein von bestimmtem Kupfergehalte, etwa 30—45% *Cu*, den sog. Rohstein, zu erhalten. Diesen Rohstein röstet man wiederum teilweise ab, so daß noch genügend Schwefel im Röstgut vorhanden ist, um beim Verschmelzen des Röstgutes einen neuen Stein, der natürlich kupferreicher ist als der Rohstein, den Konzentrationsstein mit 60—75% *Cu*, zu erzeugen. Dieser Konzentrationsstein wird nun vollständig abgeröstet, totgeröstet, und das erhaltene oxydische Produkt reduzierend auf ein Rohkupfer, Schwarzkupfer, verschmolzen, das dann auf feurigflüssigem Wege oder elektrolytisch raffiniert wird.

Der Verhüttungsgang wird also im allgemeinen folgende Teilprozesse aufweisen.

1. Rösten der Erze, 2. Schmelzen auf Rohstein, 3. Rösten des Rohsteins, 4. Schmelzen auf Konzentrationsstein, 5. Rösten des Konzentrationssteins, 6. Schmelzen auf Schwarzkupfer, 7. Raffinieren des Schwarzkupfers zu Feinkupfer.

Oxydische Erze können sich nach ev. vorhergehendem Brennen zur Entfernung des Wassers und des Kohlendioxyds dem Verhüttungsgang mit dem gerösteten Kupfererz einreihen. Die direkte Reduktion der Oxyde auf Schwarzkupfer ist nur noch wenig in Anwendung, da sie ja nur für sehr reine Erze in Frage kommt.

Die chemischen Vorgänge beim Verschmelzen der gerösteten Kupfererze und der gerösteten Kupfersteine beruhen im wesentlichen auf der größeren Verwandtschaft des Schwefels zum Kupfer als zu anderen Metallen, wie Eisen, Nickel, Kobalt u. s. w., und umgekehrt auf der größeren Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Eisen, Zink, Blei u. s. w.

Man kann die Metalle nach ihrer Verwandtschaft zum Schwefel in einer Reihe anordnen. Diese Reihe ist nach FOURNET, der sie auf Grund von Schmelzversuchen nach abnehmender Verwandtschaft der Elemente zum Schwefel aufstellte, folgende: *Cu, Fe, Sn, Zn, Pb, Ag, Sb, As.* Nach den Wärmetönungen angeordnet, bilden die Metalle folgende Reihe: *K, Ca, Na, Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Cu, Pb, Ni, Hg, H, Ag* — das Element mit der größten Wärmetönung an erste Stelle

gesetzt. Es ist die Reihe der Metalle nach ihrer Verwandtschaft zum Schwefel auch von anderer Seite (OSTWALD — *Al, Mg, Mn, Zn, Sb, Cd, Fe, Co, Pb, Cu, Ni, Hg, Ag* — GUERTLER nach den heterogenen Gleichgewichten — *Mn, Cu, Fe, Ni, Co Pb, Sb, Ag* —) bearbeitet worden. Die Reihen zeigen untereinander starke Abweichungen, aber alle diese Reihen lassen erkennen, daß das Kupfer von allen für die Kupferdarstellung in Frage kommenden Metallen die größte Verwandtschaft zum Schwefel besitzt und daß dann das Eisen und schließlich die anderen Metalle folgen.

Ebenso kann man die Elemente bezüglich ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff auf Grund der Wärmetönungen in eine Reihe ordnen: *Mg, Ca, Al, Na, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, H, Sb, As, Pb, C, Bi, Cu, S, Hg, Ag*. Aus dieser Reihe geht hervor, daß das Eisen erheblich größere Verwandschaft zum Sauerstoff als das Kupfer besitzt, und daß auch der Schwefel eine große Neigung hat, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden.

Aus diesen beiden Reihen folgt, daß beim Verschmelzen eines Gemisches von Oxyden, Sulfiden und Sulfaten des Kupfers und des Eisens mit Kieselsäure das Kupfer zunächst sich an den Schwefel als Cu_2S bindet, ev. Schwefeleisen zerlegt, um sich mit dessen Schwefel zu verbinden, daß das Eisen, ist dann noch Schwefel vorhanden, an diesen geht und ihn als *FeS* bindet, und daß schließlich der Rest des Eisens durch Sauerstoff zu Eisenoxydul gebunden wird und dieses sich mit Kieselsäure verschlackt. Sind die geeigneten Bedingungen für die nachfolgenden Vorgänge gegeben, dann können sich auch noch der Schwefel eines der beiden Sulfide und der Sauerstoff der Kupferoxyde miteinander zu schwefliger Säure verbinden, während die freigewordenen Metalle sich mit Schwefel bzw. Sauerstoff zu Sulfid bzw. Oxyd vereinigen. Diese Reaktionen lassen sich durch die nachfolgenden chemischen Gleichungen veranschaulichen.

I. $2Cu + S = Cu_2S$; $2Cu + FeS = Cu_2S + Fe$; $2CuO + FeS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$; $2Cu_2O + 3FeS + C + SiO_2 + O = 2Cu_2S + FeS + Fe_2SiO_4 + CO$.

II. $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$; $Cu_2S + CuSO_4 = 3Cu + 2SO_2$.

Es entsteht also bei dem Verschmelzen eines Gemisches von Oxyden und Sulfiden immer Cu_2S, das sich mit dem unzersetzten *FeS* zu einem Kupferstein vereinigt.

Unter Stein versteht der Hüttenmann ein Zwischenprodukt sulfidischer Art, ein Gemisch von Sulfiden der verschiedenen Metalle, dem auch gelöste Metalle und Metalloxyde beigemischt sein können.

Die Konstitution der Kupfersteine ist vielfach nach verschiedenen Methoden untersucht worden. Die Untersuchungen von BORNEMANN und SCHREYER (*Metallurgie* 6, 619 [1909]) bzw. von BORNEMANN und SCHAD (*Metallurgie* 13, 251 [1916]) auf metallographischem Wege ergaben, daß in den Kupfersteinen, also im System $Cu_2S - FeS$ die Verbindungen $(Cu_2S)_2 FeS$, $(Cu_2S)_1(FeS)_1$ und $(Cu_2S)_2(FeS)_5$ auftreten, daß aber die Verbindungen $(Cu_2S)_1(FeS)_2$ und $(Cu_2S)_2(FeS)_5$ nur bei höherer Temperatur beständig sind, so daß im erstarrten Stein nur die Verbindung $(Cu_2S)_2 FeS$ vorhanden ist. JUSCHKEWITSCH (*Metallurgie* 9, 543 [1912]) hat durch Schmelzversuche nach den Gleichungen $3Cu_2S + Fe = (Cu_2S)_2 FeS + 2Cu$; $2Cu_2O + 3FeS = (Cu_2S)_2 FeS + 2FeO$ das Bestehen der Verbindung $(Cu_2S)_2 FeS$ im Kupferstein festgestellt. Es sind daher Kupfersteine nicht etwa, wie man früher annahm, Gemische von der Formel $x\,Cu_2S + y\,FeS$, sondern Gemische von der Formel entweder $x\,(Cu_2S)_2 FeS + y\,FeS$ kupferarmer Stein oder $x\,(Cu_2S)_2 FeS + y\,Cu_2S$ kupferreicher Stein, welche Steine unter Umständen noch metallisches Kupfer oder metallisches Eisen gelöst enthalten können. Demgemäß muß die entsprechende Gleichung unter I richtiger geschrieben werden

$$4CuO + 3FeS + C + SiO_2 = (Cu_2S)_2 FeS + Fe_2SiO_4 + CO_2;\ 2Cu_2O + 3FeS + C + SiO_2 + O = (Cu_2S)_2 FeS + Fe_2SiO_4 + CO.$$

Das Vorhandensein der Verbindung $(Cu_2S)_2(FeS)_5$ mit ungefähr 33% *Cu*, die bei 915° zerfällt, weist darauf hin, daß durch diese Konzentration des Steines theoretisch der Punkt für die Verschlackung von Kupferoxydul gegeben ist, daß aber durch das bei dem Zerfall der Verbindung frei werdende Schwefeleisen das Kupfer noch weiter gegen eine Oxydation bzw. Verschlackung geschützt ist. Immerhin besteht die Gefahr einer lokalen Oxydation des Kupfersulfürs, für das eine Rückschwefelung nicht zu erwarten ist. Diese Möglichkeit der Verschlackung des Kupfers wächst natürlich mit der Kupferkonzentration des Steines.

Aus diesen Überlegungen kann man folgern, daß man im Interesse eines wirtschaftlichen Hüttenbetriebes den Rohstein nicht über einen gewissen Gehalt an Kupfer (40—45%) anreichern soll, weil über diese Konzentration hinaus eine an Kupfer zu reiche, nicht absetzbare Schlacke fällt. Jedoch ist es auch nicht zweckmäßig, einen kupferarmen Stein zu erzeugen, weil dann die Menge des Steines, die fällt, zu groß ist, so daß sich die Kosten für seine Verarbeitung auf Kupfer

einerseits wegen seiner großen Menge und andererseits wegen des geringen Kupfergehaltes zu hoch stellen werden. Um einen Stein der geforderten Zusammensetzung zu erzeugen, muß das Erz eine der Menge des Steines entsprechende Menge Schwefel enthalten, oder es muß der etwa vorhandene überschüssige Schwefel, der nicht zur Bildung eines entsprechend konzentrierten Steines benötigt wird, vor dem Schmelzen durch Rösten entfernt werden. Aus den obigen Überlegungen geht aber weiter hervor, daß die Schlacken der Weiterverarbeitung des Rohsteines kupferreich sein werden, so daß sie nicht abgesetzt werden können; sie müssen daher noch einmal verschmolzen werden, um sie kupferärmer zu machen.

Bei der Gewinnung des Kupfers aus seinen sulfidischen Erzen auf trockenem Wege unterscheidet man 3 Arten Prozesse, zu denen noch ein 4. Prozeß hinzukommt, der für die Weiterverarbeitung von Kupfersteinen auf Schwarzkupfer Anwendung findet.

1. Röst-Reduktionsprozeß, Deutscher Schachtofenprozeß. Das Erz wird teilweise abgeröstet und das erhaltene Röstgut reduzierend im Schachtofen verschmolzen. Der erhaltene Rohstein wird in analoger Weise durch teilweise Abröstung und reduzierendes Schmelzen im Schachtofen auf einen Konzentrationsstein verarbeitet, der durch Totrösten und Verschmelzen im Schachtofen in Schwarzkupfer übergeführt wird. Die Reaktionen im Schachtofen finden im wesentlichen im Sinne der oben angegebenen Gleichungen I statt.

2. Röst-Reaktionsprozeß, englischer Prozeß, Flammofenprozeß. Das Erz wird teilweise abgeröstet und das erhaltene Röstgut in neutraler Atmosphäre auf Rohstein verschmolzen. Dieser wird durch abwechselndes Rösten und Schmelzen im Flammofen in gleicher Weise auf Schwarzkupfer weiter verarbeitet. Die Reaktionen im Flammofen finden im wesentlichen im Sinne der oben angegebenen Gleichungen II statt.

3. *a)* Das Pyritic-Smelting, das Pyritschmelzen, der amerikanische Prozeß. Das Erz wird roh im Schachtofen in oxydierender Atmosphäre auf einen Rohstein verschmolzen. Als Brennstoff dienen die im Erze enthaltenen Mengen an Schwefel und Eisen. Der Rohstein wird in analoger Weise wie das Erz roh im Schachtofen auf einen Konzentrationsstein verschmolzen. Eine Verarbeitung dieses angereicherten Steines auf Schwarzkupfer nach dem gleichen Verfahren ist nicht möglich. Die chemischen Vorgänge erfolgen im Sinne der nachfolgenden Gleichungen:

$$2\,FeS + SiO_2 + Cu_2S + 6\,O = Cu_2S + Fe_2SiO_4 + 2\,SO_2 \text{ bzw.}$$
$$4\,FeS + SiO_2 + 2\,Cu_2S + 6\,O = Fe_2SiO_4 + [(Cu_2S)_2FeS + FeS] + 2\,SO_2.$$

b) Das partielle Pyritic-Smelting, das teilweise Pyritschmelzen, ist eine Abänderung des Verfahrens *a*. Ist die Eisen- und Schwefelmenge des Erzes nicht ausreichend, um die für den Schmelzprozeß erforderliche Wärme zu erzeugen, so muß eine gewisse Menge Koks als Heizmaterial zugeschlagen werden, wodurch der ganze Schmelzprozeß erheblich beeinflußt wird.

c) Das pyritische Schmelzen. Erhöht man den Kokszuschlag weiter, so daß eine Verbrennung von Eisen und Schwefel gar nicht oder nur in geringem Maße eintreten kann, so erfolgt nur ein Ausschmelzen der Sulfide aus dem Erze zu einem Rohstein, ohne daß eine Konzentration des Kupfergehaltes in den Sulfiden stattfindet.

4. Der Konverterprozeß. Bei diesem Prozeß, der nur für die Verarbeitung von Kupfer- und Kupfer-Blei-Steinen Verwendung findet, werden durch Einblasen von Luft in den geschmolzenen Stein Eisen und Schwefel verbrannt, und es reichert sich das Kupfer zu einem Stein an, der schließlich nur aus Kupfersulfür besteht, bis auch dieses infolge der fortlaufenden Oxydation durch die eingeblasene Luft und durch die Reaktion der Oxyde und Sulfide aufeinander in Schwarzkupfer übergeführt wird. Die chemischen Vorgänge sind nach Verschlackung des Eisens und der Oxydation eines Teiles des Schwefels des Kupfers die gleichen wie beim Röstreaktionsverfahren, wie sie durch die Gleichungen II dargestellt sind.

Die Anwendung der einzelnen Verfahren hängt von verschiedenen technischen, wirtschaftlichen und lokalen Verhältnissen ab, wie z. B. von der Art der Erze, von dem zur Verfügung stehenden Brennstoffe und von seinem Preise, von der Frage der Notwendigkeit der Unschädlichmachung der Rauchgase und einer Absatzmöglichkeit für Schwefelsäure u. s. w.

So kommen für den Schachtofenprozeß Erze in Frage, die möglichst gleichmäßig in ihrer Zusammensetzung und stückförmig sind. Ein geringer Kupfergehalt der Erze ist nicht von Nachteil. Als Brennstoff muß Koks zu angemessenen Preisen vorhanden sein. Bei entsprechender Wahl der Röstapparate ist erforderlichenfalls eine Unschädlichmachung der schwefligen Säure und ihre Verwertung als Schwefelsäure möglich. Der erzeugte Rohstein ist kupferärmer und unreiner als der aus dem gleichen Erze in dem Flammofen erzeugte Stein.

Für den Flammofenprozeß kommen auch Erze in Frage, die in ihrer Zusammensetzung wechseln; sie können auch pulverförmig sein; eisenreiche Erze sind weniger geeignet als eisenärmere oder kieselsäurehaltige Erze. Als Brennstoff kommen Kohle und Öl in Frage, die zu angemessenen Preisen vorhanden sein müssen. Die fallenden Schlacken sind bei diesem Prozeß im allgemeinen etwas kupferreicher als die des Schachtofenprozesses. Über die Röstung und die Unschädlichmachung der Rauchgase bzw. die Nutzbarmachung der schwefligen Säure gilt das gleiche, wie beim Schachtofenprozeß angegeben.

Beim reinen Pyritschmelzen kommen nur Erze in Frage, die genügende Mengen von Schwefel und Eisen enthalten, die die für den Schmelzgang erforderliche Wärme liefern. Die Erze müssen stückförmig sein. Da die Verarbeitung der Schachtofengase auf Schwefelsäure und damit eine Unschädlichmachung und Nutzbarmachung der schwefligen Säure nur in ganz vereinzelten und besonderen Fällen möglich ist, kann man das Verfahren nur in Gegenden anwenden, wo Land- und Forstwirtschaft nicht vorhanden oder von geringer Bedeutung sind.

Mit dem Konverterprozesse hat man versucht, auch Erze zu verarbeiten, aber bis jetzt ohne wirtschaftlichen Erfolg. Der Prozeß kommt daher praktisch nur für die Verarbeitung von Steinen in Betracht. Diese dürfen nicht zu kupferarm sein, da sonst die Menge der zu bildenden Schlacke zu groß und damit der Prozeß unwirtschaftlich wird, und nicht zu kupferreich, da sonst die Menge des Eisens und Schwefels zu gering ist und der Prozeß infolge von Mangel an Wärme nicht durchgeführt werden kann. Infolge der für den Prozeß erforderlichen großen Energiemengen spielen die Kosten für Energie bei der Anwendung des Verfahrens eine gewisse Rolle. Die Unschädlichmachung der entwickelten Gase und Dämpfe und die Nutzbarmachung der entstehenden schwefligen Säure ist mit den in neuerer Zeit geschaffenen Apparaten und Verfahren möglich, so daß das Verfahren in neuerer Zeit mit Vorteil auch in Gegenden mit Forst- und Landwirtschaft zur Anwendung gelangt.

Der Schachtofenprozeß, das älteste der Kupfergewinnungsverfahren, und der Flammofenprozeß, der im Jahre 1698 in England zur Einführung gelangt ist — ein Flammofen stand schon 1696 in Schneeberg i. Sa. in Betrieb —, haben einander scharfe Konkurrenz gemacht. Die Einführung des Flammofenprozesses führte zu ganz bedeutenden Verbesserungen des Schachtofenprozesses. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts verschwand der Schachtofenprozeß in seiner ursprünglichen reinen Form, da sich die Weiterverarbeitung des Rohsteines im Flammofen wirtschaftlich als vorteilhafter erwies. Man verarbeitete die Erze in Europa im allgemeinen im Schachtofen auf einen Rohstein und führte die Weiterverarbeitung des Steines im Flammofen durch. In Amerika wurde aber dann im Laufe der Zeit der Flammofen zu immer größeren Dimensionen entwickelt und so verbessert, daß, während in Amerika lange Zeit der Schachtofen zur Verarbeitung der stückförmigen Grubenerze und der Flammofen zu der der pulverförmigen Aufbereitungsprodukte benutzt wurde, allmählich der Flammofen, namentlich auch weil die Menge der

schlammförmigen Aufbereitungsprodukte durch die zunehmende Anwendung der Flotation immer größer wurde, den Schachtofen vollständig verdrängt hat. Das Pyritschmelzen, dessen Vorläufer in gewissem Sinne das Rohschmelzen von BARTHEL KÖHLER 1555 ist und das unter AUSTINS Leitung in Toston Montana 1887—1891 die erste praktische Ausführung erfuhr, ist namentlich durch das gemeinschaftliche Arbeiten der amerikanischen Hüttenleute an diesem Problem rasch entwickelt worden. Es findet namentlich als teilweises Pyritschmelzen im großen Maßstabe Anwendung, wenn auch die mit ihm verbundene Entwicklung von schweflige Säure enthaltenden Gasen der Anwendung in Gegenden mit Land- und Forstwirtschaft Schwierigkeiten bereitet.

Das Verblasen von Kupfersteinen im Konverter ist sofort nach BESSEMERS Erfindung des Verblasens des Roheisens 1855 versucht worden. Aber alle Versuche scheiterten, bis MANHÈS 1880 die Lösung der Frage der Konstruktion des Kupferkonverters fand. Man arbeitete analog wie beim Eisenfrischen zunächst mit saurem Futter. Die Versuche, mit basischem Futter zu arbeiten, haben lange Zeit zu keinem Ziele geführt, bis auch hier die Lösung durch eine entsprechende Konstruktion des Konverters und eine entsprechende Betriebsführung 1910 gefunden und dadurch eine allgemeine Einführung des basischen Futters veranlaßt wurde. Die Einführung der elektrischen Gasreinigung und die Schaffung der Intensivverfahren für die Schwefelsäuregewinnung (SCHMIEDEL-KLENCKE, PETERSEN) ermöglichten schließlich die Anwendung dieses Verfahrens in Gegenden mit Land- und Forstwirtschaft. Die Folge hiervon ist, daß die Weiterverarbeitung der Rohsteine in neuester Zeit allgemein nicht mehr im Schachtofen und Flammofen, sondern im Konverter direkt auf Schwarzkupfer erfolgt.

I. Der deutsche Prozeß oder der Schachtofenprozeß.

Der Prozeß als solcher ist schon oben kurz charakterisiert worden; er ist ein Röstreduktionsverfahren. Er besteht dementsprechend aus zwei Einzelprozessen, *a)* dem Rösten des Erzes und *b)* dem reduzierenden Verschmelzen der gerösteten Erze im Schachtofen. Wie oben angegeben, erfolgt die Konzentration des Kupfers in einzelnen Stadien: Rohstein, Konzentrationsstein, Schwarzkupfer. Bei reichen und reinen Erzen kann man vom Rohstein direkt auf Schwarzkupfer arbeiten. Bei unreinen und armen Erzen schaltet man eine Zwischenstufe zwischen Rohstein und Konzentrationsstein, den Spurstein mit etwa 45% Kupfer, ein. Ist die Schwefelmenge im Erze, was namentlich bei solchen mit großen Mengen erdiger oder saurer Gangart sowie mit großen Kupfermengen der Fall ist, in derartiger Menge vorhanden, daß er für die Überführung des Kupfers in einen Rohstein reicht, ist also überschüssiger Schwefel nicht vorhanden, so kommt die Röstung in Wegfall. Bei einem Gehalte des Erzes an Bitumen, wie dies beim Mansfelder Kupferschiefer der Fall ist, hat man das Erz im Haufen gebrannt, um das Bitumen zu beseitigen, das beim nachfolgenden Verschmelzen der Schiefer störend wirkt. Seit es gelungen ist, dieses Erz ohne vorheriges Brennen mit Erfolg zu verschmelzen, ist das Kupferschieferbrennen im wesentlichen aufgegeben worden. Die Weiterverarbeitung des Rohsteins wird heute im Schachtofen nicht mehr ausgeführt, sondern man verarbeitet den Rohstein entweder im Flammofen, oder man verbläst ihn im Konverter. Der deutsche Prozeß für die Weiterverarbeitung des Steines ist also nicht mehr in Anwendung.

1. Die Verarbeitung der Erze auf Rohstein, bestehend in dem Rösten der Erze und dem Verschmelzen auf Rohstein.

a) Das Rösten der Erze.

Der Hauptzweck des Röstens ist die Entfernung eines Teiles des Schwefels nebenbei sollen aber auch anwesendes Arsen und Antimon sowie sonstige flüchtige Bestandteile des Erzes möglichst weitgehend verflüchtigt werden.

Chemische Reaktionen beim Röstprozeß. Die der Röstung zu unterwerfenden Kupfererze sind im allgemeinen ein stückförmiges, ein mehr oder weniger fein zerkleinertes oder ein schlichförmiges Gemenge von Sulfiden des Eisens und Kupfers, dem auch andere Sulfide, wie die des Bleis, Zinks, Arsens, Antimons u. s. w., sowie Arsenide und Antimonide verschiedener Metalle beigemengt sein können, mit Gangarten, wie Quarz, Silicaten, Kalkstein, Baryt u. s. w.

Die bei der Röstung, Erhitzung eines Metallsulfides im Luftstrome, eintretenden Reaktionen (C. FR. PLATTNER, Die metallurgischen Röstprozesse. 1856) sind folgende: Metallsulfide höherer Schwefelungsstufe, wie Kupfersulfid, Eisendisulfid u s. w., geben schon bei einer ziemlich niedrigen Temperatur ein Atom Schwefel ab unter Bildung eines weniger Schwefel enthaltenden Metallsulfides. wie Kupfersulfür, Eisenmonosulfid u. s. w. Dieser Schwefel sublimiert ab, oder er wird bei gesteigerter Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure verbrannt. Das Metallsulfid zerfällt dann bei weiter gesteigerter Temperatur in Metall und Schwefel, die jedes durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden, das Metall zu Metalloxyd, u. zw. wenn es mehrere Oxydationsstufen des betreffenden Metalles gibt, zunächst zum niederen und dann zum höheren Oxyd, der Schwefel zu schwefliger Säure. Die letztere kann sich sodann weiter zu Schwefelsäure oxydieren. Dies wird einerseits durch die Anwesenheit gewisser Kontaktsubstanzen, wie Metalloxyde, Kalk, glühende Ofenwände ($SO_2 + O +$ Kontaktsubstanz $= SO_3 +$ Kontaktsubstanz), andererseits durch höhere Metalloxyde, die an die schweflige Säure einen Teil ihres Sauerstoffes unter Bildung niederer Metalloxyde abzugeben vermögen ($2\,CuO + SO_2 = SO_3 + Cu_2O$), und schließlich durch Zerfall der schwefligen Säure bei Mangel an Sauerstoff ($3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$) bewirkt. Metalloxyd und ein Teil der gebildeten Schwefelsäure vereinigen sich zu Metallsulfat. Bei gesteigerter Temperatur zerfallen aber die gebildeten Metallsulfate wieder, soweit sie bei den im Röstofen herrschenden Temperaturen nicht mehr beständig sind, in Metalloxyd und SO_3 oder bei höherer Temperatur in SO_2 und O bzw. die Edelmetallsulfate in Metall, schweflige Säure und Sauerstoff.

Die Zerfallstemperaturen der verschiedenen Metallsulfate sind verschieden. Es zerfallen der Reihe nach die Sulfate des Eisens, Kupfersulfat, Zinksulfat und Silbersulfat, während das Bleisulfat und das Wismutsulfat bei der Temperatur des Röstofens nicht zerfallen. Die Zersetzungstemperaturen der Sulfate nach FRIEDRICH sind (*Metallurgie* 7, 323 [1910]):

$Fe_2(SO_4)_3$ in Fe_2O_3 705°; $CoSO_4$ in CoO 880°; $NiSO_4$ in NiO 840°; $CuSO_4$ in $2\,CuO \cdot SO_3$ 740°; $2\,CuO \cdot SO_3$ in CuO 845°; CuO in $(CuO \cdot Cu_2O)$ etwa 1040°; $ZnSO_4$ in $3\,ZnO \cdot 2\,SO_3$ etwa 840°; $3\,ZnO \cdot 2\,SO_3$ in ZnO 935°; $MnSO_4$ in ? 1030°; $Al_2(SO_4)_3$ in Al_2O_3 770°; Ag_2SO_4 in Ag 1083°.

Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf einen Druck von 1 *Atm.* der entstehenden schwefligen Säure. Bei dem Rösten in der Praxis, wo die entstehende schweflige Säure immer durch den Luftstrom abgeführt, also das Gleichgewicht zwischen der festen und gasförmigen Phase gestört wird, liegt die Zerfallstemperatur niedriger. Das bei dem Zerfall entstehende Schwefelsäureanhydrid und der durch dessen Zerfall in schweflige Säure und Sauerstoff entstehende Sauerstoff wirken dann weiter oxydierend auf noch unveränderte Sulfide. Über die Röstprozesse vom Standpunkte der physikalischen Chemie s. SCHENCK, Physikalische Chemie der Metalle (*Ztschr. anorg. Chem.* 26, 510 [1913]).

Man kann also fast sämtliche Metallsulfide, außer dem Bleisulfid und dem Wismutsulfid, durch entsprechende Führung der Röstung in Metalloxyde überführen. Nur Bleisulfat bleibt unverändert und kann bei der Röstung durch Kieselsäure, die im Erze von vornherein vorhanden ist oder ihm absichtlich zugesetzt wird, in Bleisilicat, schweflige Säure und Sauerstoff übergeführt werden.

Ähnlich wie die Sulfide verhalten sich die Arsenide und Antimonide. Sie zerfallen bei der Röstung unter Bildung von arseniger bzw. antimoniger Säure und Metalloxyd. Aus der arsenigen bzw. antimonigen Säure bilden sich dann Arsensäure bzw. Antimonsäure, und diese vereinigen sich mit den Metalloxyden zu Arseniaten und Antimoniaten. Diese Salze lassen sich aber in der Temperatur des Röstofens nicht so weitgehend zerlegen wie die meisten Sulfate. Meist bilden sich nur die basischen Salze; vollständig läßt sich nur das Arseniat des Eisens zersetzen. Bei der Röstung von Arseniden bzw. Antimoniden erhält man also Metalloxyde, arsenige Säure und basisch arsensaure Salze bzw. Metalloxyde, antimonige Säure, antimonsaures Antimonoxyd und basisch antimonsaure Salze.

Von den Gangarten werden Quarz und Schwerspat nicht verändert, während Spateisenstein in Eisenoxyde und Kalkstein zum Teil in $CaSO_4$, zum Teil in CaO übergeführt werden.

Im besonderen lassen sich die Röstvorgänge für die Kupfer- und Eisensulfide durch folgende Gleichungen darstellen:

1. Cu_2S: $Cu_2S + 3\,O = Cu_2O + SO_2$; $Cu_2O + SO_2 + 2\,O = 2\,CuO + SO_3$; $CuO + SO_3 \rightleftharpoons CuSO_4$; $Cu_2S + 3\,SO_3 = Cu_2O + 4\,SO_2$; $Cu_2O + SO_3 = 2\,CuO + SO_2$. Daneben wohl auch noch: $2\,Cu_2S + 5\,O_2 = 2\,CuO + 2\,CuSO_4$; $Cu_2S + 2\,O_2 = 2\,CuO + SO_2$.

2. CuS: $2\,CuS = Cu_2S + S$.

3. FeS: $FeS + 3\,O = FeO + SO_2$; $3\,FeO + O = Fe_3O_4$; $SO_2 + O +$ Katalysator $= SO_3$; $2\,Fe_3O_4 + SO_3 = 3\,Fe_2O_3 + SO_2$; $FeO + SO_3 \rightleftharpoons FeSO_4$; $2\,FeSO_4 + O = Fe_2O_3 + 2\,SO_3$; $FeS + 3\,SO_3 = FeO + 4\,SO_2$. Daneben wohl auch noch: $4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$; $FeS + 2\,O_2 = FeSO_4$.

4. FeS_2: $FeS_2 = FeS + S$; daneben werden auch noch unter der Annahme, daß kein Schwefel abdestilliert, die folgenden Reaktionen stattfinden können, die von der Temperatur abhängig sind, der das FeS_2 ausgesetzt wird. $4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$; $FeS_2 + O_2 = FeS + SO_2$; $FeS + 10\,Fe_2O_3 = 7\,Fe_3O_4 + SO_2$; $FeS_2 + 3\,O_2 = FeSO_4 + SO_2$; $FeS_2 + 5\,Fe_2O_3 = 11\,FeO + 2\,SO_2$; $FeS_2 + 16\,Fe_2O_3 = 11\,Fe_3O_4 + 2\,SO_2$.

Diese chemischen Vorgänge finden statt, wenn das Material in Pulverform vorliegt. Wenn aber stückförmiges Erz unter Luftzuführung erhitzt wird, wird zwar die Oxydation an der Oberfläche des Stückes in der angegebenen Weise vor sich gehen und dann auch bis zu einem gewissen Grade in das Innere dringen, wenn das Erz bei den Vorgängen porös und rissig wird. Mit der Zeit

wird sich jedoch an der Oberfläche eine Rinde bilden, durch die die Luft nicht mehr genügend in das Innere dringt. In diesem Falle wirkt SO_3 als Oxydationsmittel nach den Gleichungen: $M + SO_3 = SO_2 + MO$; $3\,SO_2 = S + 2\,SO_3$. Der freiwerdende Schwefel geht in das Innere und vereinigt sich dort mit dem Kupfer zu Kupfersulfür, so daß im Innern des Stückes eine Anreicherung des Kupfers, die Bildung eines Kernes eintritt, der auch metallisches Kupfer und Silber enthalten kann nach den Gleichungen: $2Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$; $3\,Cu_2O + FeS = 6\,Cu + FeO + SO_2$; $Ag_2S + 2\,O = 2\,Ag + SO_2$; $Ag_2SO_4 + Ag_2S = 4\,Ag + 2\,SO_2$.

Man erhält bei dieser Röstung von stückförmigem Material eine kupferarme Rinde von Eisenoxyd und einen kupferreichen Kern, der im wesentlichen aus Kupfersulfür und Eisensulfid besteht. Das Hineinwandern des Kupfersulfürs in den Kern, das nicht durch dessen Schmelzen erfolgen kann, da der Schmelzpunkt des Kupfersulfürs bei der Röstung nicht erzielt wird, hat man in verschiedener Weise zu erklären versucht: Bildung eines Gemisches von Cu_2S, FeS, S, eines Eutektikums $CuSO_4 \cdot CuS$ u. s. w., die schmelzen. Das Hineinwandern von außen nach innen sucht man durch capillare Attraktion, magnetische Attraktion, Diffusion u. s. w. zu erklären.

Apparate für die Röstung. Die Röstung der Kupferze kann in zweierlei Weise ausgeführt werden: entweder in den verschiedenen Arten von Röstöfen als oxydierende Röstung, oder durch die Verblase- und Saugverfahren, wie sie jetzt an Stelle der oxydierenden Röstung im Röstofen meist in den Kupferhütten und allgemein in den Bleihütten zur Ausführung kommen.

A. Die oxydierende Röstung in Röstöfen.

Als Röstöfen kommen in Frage: 1. Haufen, 2. Stadeln, 3. Schachtöfen, 4. Flammöfen und 5. Gefäßöfen, u. zw. 1., 2. und 3. für die Röstung von stückförmigem Erz und 3., 4. und 5. für die Röstung der pulverförmigen Erze.

Über diese Röstapparate und deren Anwendung ist folgendes zu sagen:

Die Haufenröstung dauert sehr lange, ist meist unvollkommen und gibt Anlaß zu Metallverlusten durch Auslaugen von Metallsulfaten. Sie gestattet keine Unschädlichmachung der Röstgase und keine Nutzbarmachung der schwefligen Säure. Sie ist in ihrer Ausführung sehr einfach. Die Anlage- und Betriebskosten sind gering. Unter Umständen ist ein gewisser Teil des Schwefels als Rohschwefel zu gewinnen.

Die Stadelröstung dauert ebenfalls ziemlich lange; sie ist aber der Haufenröstung gegenüber vorteilhafter, da sie eine bessere und gleichmäßigere Röstung bei besserer Zusammenhaltung der Wärme gestattet. Sie erfordert jedoch höhere Anlage- und Betriebskosten. Die Nutzbarmachung der schwefligen Säure ist bei der Röstung in Stadeln zwar nicht möglich, aber es ist eine teilweise Unschädlichmachung der Rauchgase durch ihre Abführung in hohe Essen erreichbar.

Die Schachtöfen werden grundsätzlich bei der Röstung von schwefelreichen Erzen verwendet, wenn deren Schwefelgehalt so groß ist, daß die durch die Oxydation der Sulfide entstehende Wärme genügend groß ist, um den Röstprozeß im Gange zu halten, ohne daß man einen kohlenstoffhaltigen Brennstoff benötigt. Die Folge davon ist, daß man den Brennstoff spart und schweflige Säure enthaltende Röstgase erhält, die ohne Schwierigkeiten auf Schwefelsäure zugute gemacht werden können. Die Bedingungen, die an die Erze gestellt werden müssen, sind, daß sie nicht leicht sintern oder zusammenschmelzen, und bei stückförmigen Erzen, daß sie nicht decrepitieren. Schachtöfen für stückförmige Erze haben eine geringe Leistung, bedingen deshalb hohe Arbeitslöhne und erzielen einen nicht günstigen Abröstungsgrad, so daß der Schwefelgehalt nicht weitgehend ausgenutzt werden kann und noch eine Nachröstung erfolgen muß. Die älteren Schachtöfen für pulverförmige Erze zeigen die gleichen Nachteile, während die neueren Öfen einen hohen Durchsatz bei guter Abröstung und guter Ausnutzung der schwefligen Säure gestatten.

Die Röstung in Flammöfen schließt die Verwertung der Röstgase für die Schwefelsäurefabrikation aus, da sie durch die Heizgase und Falschluft verdünnt und außerdem durch die Heizgase, Flugstaub u. s. w. verunreinigt sind. Es können in ihnen nur pulverförmige Erze verarbeitet werden. Der Brennstoffverbrauch und die Arbeitslöhne sind sehr hoch. Die Röstung in Flammöfen gestattet die genaue Einhaltung eines bestimmten gewünschten Abröstungsgrades, wie dies bei der Abröstung des Kupfererzes erwünscht ist. Sie gestattet eine weitgehende Abröstung

des Arsens und Antimons und ist für alle Erzsorten anwendbar, so auch für leicht sinternde und schmelzende sowie für decrepitierende Erze und schließlich für Erze, die sich infolge ihres geringen Schwefelgehaltes für die Röstung im Schachtofen nicht eignen. Durch die Einführung von maschinellen Vorrichtungen für das Durchrühren und Transportieren der Erze ist der Betrieb bei diesen Öfen im Laufe der letzten Jahrzehnte wesentlich verbilligt worden.

Die Röstung von Erzen in Gefäßöfen ist mit einem hohen Aufwand an Brennstoff und Arbeitslöhnen belastet und dementsprechend teuer; sie gestattet aber eine Unschädlichmachung der Rauchgase und Nutzbarmachung der schwefligen Säure für Erze, die nicht genügend Schwefel enthalten, um im Schachtofen abgeröstet zu werden.

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht ist die Wahl des Röstofens abhängig von *a)* der chemischen Zusammensetzung (Schwefel und Eisen); *b)* dem physikalischen Charakter des Erzes (grob und fein); *c)* dem Wert des Erzes (Gehalt an Kupfer, Silber, Gold); *d)* der verfügbaren Zeit des Röstens; *e)* dem Grade der geforderten Entschweflung des Erzes; *f)* der Frage, ob die Rauchgase unschädlich gemacht werden müssen und ob erzeugte Schwefelsäure wirtschaftlich vorteilhaft abgesetzt werden kann, und schließlich *g)* von den Preisen für Arbeit, Brennstoff und Materialien.

1. Die Haufenröstung.

Die Haufenröstung ist das älteste und einfachste aller Röstverfahren. Sie eignet sich besonders für stückiges Erz, weniger für Schliche, von denen nach PETERS (Modern cooper smelting, 1898) nur etwa 10% als Decke zugeschlagen werden sollen.

Bei der Errichtung des Haufens verfährt man in folgender Weise: Der Platz für den Haufen wird abgesteckt und die Grenze in geeigneter Weise bezeichnet Der Röstplatz ist mit großer Sorgfalt vorzurichten. Bei feuchter Witterung werden namentlich aus den fast fertig gerösteten Erzen leicht Metallsalze in Lösung gebracht. Um einem Verlust an Salzen vorzubeugen, muß der Boden wasserdicht und widerstandsfähig gegen die chemischen Einwirkungen der Salze hergestellt sein. Man gibt ihm nach einer oder mehreren Seiten eine kleine Neigung und versieht ihn mit Rinnen zum leichteren Abfluß der Salzlösungen nach den Sammelkästen.

Die Lage des Röstplatzes zur eigentlichen Hütte und der bewohnten Umgebung ist so zu wählen, daß diese bei der vorherrschenden Windrichtung durch die Röstgase tunlichst unbelästigt bleiben. Für den wirtschaftlichen Betrieb der Hütte ist es natürlich von großem Vorteil, wenn der Röstplatz in gleichem oder etwas tieferem Niveau als die Erzschuppen und etwas höher als die Gicht des Schachtofens gelegen ist, so daß sich ein kostspieliger Hochtransport des Röstguts erübrigt. Auf den befestigten Boden schüttet man zunächst eine 12–15 *cm* dicke Schicht von Schlich und Erzklein. Es geschieht dies hauptsächlich zum Schutz des Bodens, um ein Anbacken des gesinterten Erzes zu vermeiden. Nebenbei wird natürlich das Erzklein bei mehrmaliger Verwendung mit abgeröstet. Darauf kommt als nächste Schicht das Brennmaterial, das sog. Röstbett, in einer Höhe von mindestens 20 *cm* bis zu 40 *cm*. Die Höhe des Bettes sowie die Wahl des Holzes – ob mehr oder weniger heizkräftig – richtet sich nach dem Schwefelgehalt des Erzes. Man verwendet gewöhnlich Scheitholz, das namentlich an den Rändern gleichmäßig aufgeschichtet wird. Etwaige Zwischenräume füllt man mit Spänen, Holzabfällen u. a. aus. In Zwischenräumen von $2^1/_2$ - 3 *m* spart man etwa 16 *cm* breite Kanäle aus, die später dem brennenden Haufen die Luftzufuhr erleichtern sollen. Sie werden mit leicht entzündlichen Holzabfällen ausgefüllt. Den gleichen Zweck der Luftzufuhr und Zugerzeugung verfolgt der Einbau von Kaminen in der Mittellinie des Haufens auf den horizontalen Kanälen. Bei normalen Haufen genügen meistens 3 solcher Schornsteine von 20 -25 *cm* Seitenlänge. Man errichtet sie aus Holzlatten, alten Grubenschienen u. dgl. und beschickt auch sie mit Holzabfällen.

Auf das in dieser Weise vorgerichtete Röstbett wird in vorsichtiger Weise das Erz aufgebracht. Zuunterst kommt das Groberz und darauf nach oben zu weniger große Stücke. An den Rändern schichtet man die Erzstücke sorgfältiger auf und gibt dem Haufen die erforderliche Böschung, um ein Abbröckeln zu verhüten. Der fertige Haufen wird dann noch vor oder auch nach dem Anbrennen mit einer Schlichschicht bedeckt. In den nächsten Tagen nach der Entzündung besteht die Arbeit an dem Haufen darin, für eine gleichmäßige Verteilung des Feuers zu sorgen, hier zu dämpfen, dort zu fördern, wozu die Schlichdecke ein gutes Hilfsmittel darbietet. Im Innern röstet das Erz meist recht gut ab, während an den Rändern viel minderwertiger Rost fällt. Um diesem Übelstande einigermaßen abzuhelfen, füllt man den Zwischenraum an den Stirnseiten zweier Nachbarhaufen, die schon etwa 14 Tage in Brand sind, nach einem Vorschlage von PETERS und MC ARTHUR mit frischem Erz aus und setzt es in Brand. Hierdurch werden dann auch die Stirnseiten der ursprünglichen Haufen in lebhaftes Feuer gebracht und eine gute Abröstung erzielt. Der Aufbau des Haufens wird so bewerkstelligt, daß man auf Böcken u. dgl. in geeigneter Höhe eine primitive Feldbahn errichtet, von welcher aus die Förderwagen über der vorgesehenen Stelle entleert werden. Schwefelreiche Erze (12% *S* und darüber) brauchen nur sehr wenig Brennstoff, da hier nach der Entzündung der reichlich vorhandenene Schwefel für die Aufrechterhaltung der Rösttemperatur sorgt. Bei schwefelarmen Erzen (unter

12% S) muß man außer dem Röstbett noch besondere Lagen von Brennstoff in den Haufen selbst einbringen. Sind diese Erze gleichzeitig arsen- oder antimonhaltig, so verwendet man für diese Einlagen zweckmäßig Holzkohlen, die wesentlich zur Zerstörung der Arseniate und Antimoniate beitragen. Nach SCHNABEL (Handbuch der Metallhüttenkunde, 1901) beträgt der Brennstoffverbrauch etwa 0,2 m^3 Holz pro 1 *t* Erz, während nach PETERS (l. c.) in Nordamerika etwa 0,1 m^3 genügt. Kleine Haufen arbeiten in bezug auf Brennstoffverbrauch wie auch an Arbeitsaufwand ungünstiger als größere. In Röros sollen Haufen von 26 *m* Länge, 13 *m* Breite und $2^1/_2$ *m* Höhe mit einem Inhalt von etwa 400 *t* Erz am wirtschaftlichsten arbeiten. Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER: Haufen: $7{,}5 \times 12 \times 2\,m = 240\,t$ bis $13 \times 26 \times 2{,}5\,m = 1000\,t$ und mehr; Brenndauer 70—80 Tage; 15 *cm* Höhe mehr verlängert um 10 Tage; Brennstoff (minderwertiges Holz) bis 0,1 m^3 auf 1 *t*, Abröstung auf 10—15% *S*; Leistung: 25—35 kg/m^2 24^h.

Die in Nordamerika üblichen Abmessungen sind nach SCHNABEL (l. c.) nicht unter 13 *m* Länge, 7,8 *m* Breite und 2 *m* Höhe mit einem Inhalt von etwa 220 *t*. Die Brenndauer beträgt bei einem solchen Haufen 70 Tage; bei gut geleiteter Röstung sollen 90% schmelzfertiges Gut fallen, während nur 10% eine zweite Röstung durchmachen müssen. In 80 Tagen erhält man also rund 200 *t* Rost, d. s. auf den Tag $2^1/_2$ *t* von einem Haufen. Ein mittelgroßer Schachtofen (Mansfeld) setzt in 24^h 150 *t* Erz durch, so daß für einen derartigen Ofen andauernd 60 Haufen in Betrieb zu halten sind, oder ein einziger Schachtofen erfordert einen Erzstock von 13 200 *t*. Das bedeutet einen hohen Zinsverlust. Außerdem ist ein recht ansehnliches Terrain für den Röstplatz erforderlich. Man rechnet nach PETERS (l. c.) für einen normalen Haufen einschließlich des für Zufuhr, Abfuhr und Wartung nötigen Raumes 18×11 = rund 200 m^2, d. i. im obigen Fall 12 000 m^2. Hieraus ist zu entnehmen, daß die Haufenröstung auch ihre wirtschaftlichen Bedenken hat, und dabei blieb noch ein Nachteil unerwähnt, der bestimmend für die ganze künftige Anwendung des Verfahrens sein muß.

Die Haufenröstung gestattet keinerlei Nutzbarmachung oder auch nur Unschädlichmachung der Röstgase. Diese, bestehend in Wasserdampf, Rauch, SO_2, As_2O_3 u. dgl., sind für Mensch und Tier und für die Vegetation von höchst schädlicher Einwirkung. Namentlich das SO_2 bedroht die Kulturen der Forst- und Landwirtschaft in weitem Kreise mit vollständiger Vernichtung. Für die menschlichen Sinne ist SO_2 bei einer Konzentration von 1 : 5000, also bei 0,002 *Vol.-%*, kaum noch wahrnehmbar, für die Pflanze ist sie bei 1 : 1 000 000 noch ein heftiges Gift (OST, Der Kampf gegen schädliche Industriegase, *Ztschr. angew. Chem.* 20, 1691 [1907]). Besonders empfindlich sind die Nadelhölzer. Bei einer Konzentration von 1 : 100 000 treten schon nach einigen Tagen, bei einer solchen von 1 : 1 000 000 nach wenigen Wochen Krankheitserscheinungen auf. Von der Spitze ausgehend, nehmen die Nadeln der Pflanze eine fahle, dann rote Färbung an, vertrocknen und fallen schließlich ab. Nicht ganz so empfindlich sind Laubhölzer, Erle, Eiche, Ahorn u. a. Landwirtschaftliche Kulturpflanzen mit Ausnahme etwa des Klees werden erst bei höheren Konzentrationen angegriffen (GÜNTHER, Hygiene der Hüttenarbeiter, WEYLS Handbuch der Hygiene, Bd. VII).

Zur Zeit findet die Haufenröstung noch Anwendung in manchen Industriebezirken Nordamerikas, Mexikos, Australiens, die entweder schon so verwüstet oder so arm an Land- und Forstwirtschaft sind, daß nennenswerter Schaden nicht mehr angerichtet werden kann, ferner in Norwegen, Ungarn, im Kaukasus u. a. Auch in Deutschland war sie in mäßigem Umfange bis vor kurzem, besonders als Nachröstung, noch hier und da im Gange (Oker).

Ein der Form, nicht dem eigentlichen Wesen nach der Haufenröstung sehr verwandter Prozeß ist in dem Brennen der Kupferschiefer auf den Hütten der Mansfelder Gewerkschaft zu erblicken. Die Schiefer halten im Durchschnitt 9% Kohlenstoff in Form von Bitumen, das man der Schachtofenarbeit nicht zuführen wollte, weil es die Schlacke zähe machen sollte. Deshalb suchte man das Bitumen vorher auszubrennen. Der Prozeß ist nur noch in geringem Umfange in Anwendung.

Man errichtet auf den gepflasterten Röstplätzen aus dem groben Erz Haufen von 40—50 *m* Länge, 6,5 *m* Breite und etwa 2 *m* Höhe mit einem Inhalt von etwa 1000 *t*. Die Kläre von den Rohschiefern wird mit der beim Brennen fallenden Kläre unter Zusatz von Flugstaub mit Wasser angepatzt, in Ziegelform gepreßt und in die Mitte des Haufens eingebettet, wo sie vollständig durchbrennt und die für den Schachtofen notwendige Stückform erhält. Das Entzünden erfolgt durch untergelegtes Wellholz, Reisig; die weitere Unterhaltung des Brennens besorgt das Bitumen selbst. Die Brenndauer eines Haufens beträgt 4 Wochen und mehr, wobei ein Gewichtsverlust von durchschnittlich 15% zu verzeichnen ist; ein Haufen liefert also pro Tag rund 30 *t* Schmelzgut. Bei dem Prozeß verbrennt nur das Bitumen. Die Brenngase sind infolgedessen weit harmloser als die Röstgase von der eigentlichen Haufenröstung. Nennenswerten Flurschaden dürften diese Gase jedenfalls kaum anrichten, wenn auch der übelriechende Rauch die Nachbarschaft belästigt. Versuche haben gezeigt, daß man auch ohne vorheriges Brennen die Schiefer roh verschmelzen kann, und dementsprechend hat man seit einer Reihe von Jahren das Brennen der Schiefer auf der Krughütte der Mansfeld A.-G. aufgegeben.

2. Die Stadelröstung.

Die Stadelröstung ist eine Haufenröstung in einem an drei Seiten geschlossenen, oben aber offenen Raume, der an der vierten, der vorderen Seite ganz oder zum Teil offen ist und hier meist nur während des Röstens durch trocken aufgesetzte Steine oder durch Eisenplatten abgeschlossen ist (s. Abb. 52, 53, S. 118). Meist sind eine ganze Anzahl von Stadeln beiderseits an einem Kanal angebaut, der die entstehenden Gase in eine Esse abführt.

Die WELLNERsche Stadel, wie sie z. B. in Muldenhütten in Anwendung stand, besaß beiderseits des Eingangs in die Stadel kleine Rostfeuerungen, um durch deren heiße Gase den Haufen in Brand zu setzen. Für das Rösten ist jeweilig nur die Hälfte der Stadel in Betrieb. Ist der Haufen abgeröstet und abgekühlt, wird er auseinandergezogen. Das ungenügend abgeröstete Erz wird angeschlagen und in der zweiten Hälfte der Stadel zu einem Haufen aufgebaut, der wieder in Brand gesetzt wird. Je größer die Stadel ist, umso schwieriger ist die Regulierung der Luftzufuhr und

infolgedessen die der Temperatur. Daher sind kleine Stadeln die Regel. Im allgemeinen gibt man ihnen einen Fassungsraum bis höchstens 20 *t*, und die einzelne Stadel ist in lichten Maßen etwa 2,4 *m* lang, 2 *m* breit und 1,8 *m* hoch.

Der Verbrauch an Brennstoff ist recht gering – zumal wenn die Erze nicht zu schwefelarm sind – und bleibt weit unter demjenigen bei der Haufenröstung. In bezug auf Röstdauer und Durchsetzquantum arbeitet die Stadelröstung besser, in bezug auf Abröstungsverhältnis gleich der Haufenröstung, aber nur wenn Abzugsvorrichtungen und Schornsteine in der Anlage vorhanden sind. Stadelröstung ohne diese arbeitet mitunter weit ungünstiger als die einfache Haufenröstung. Infolge der Abführung des größten Teiles der Röstgase durch den Schornstein ist die Belästigung der direkten Umgebung beim Stadelrösten vermindert,

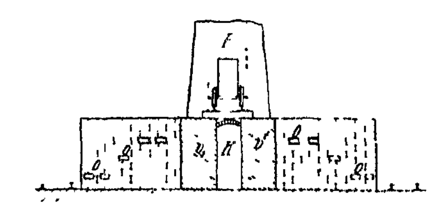


Abb. 52. Abb. 53.
Röststadel. *E* Esse; *K* Hauptkanal; *v*, *o* kleine Kanäle.

wenn auch die ganze Apparatur bei weitem nicht dicht genug ist, um den Geruch nach schwefliger Säure u. a. zu verhindern. Die weitere Umgebung hat unter der Stadelröstung genau so zu leiden wie unter der Haufenröstung. Die Stadelröstung ist in Kulturstaaten kaum noch in Anwendung. Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER: 2—3,25 × 2,5—3,75 *m*, Höhe 1,5—1,8 *m*; 20—35 *t*; Brennstoff 0,04—0,8 m^3/t Erz, Abröstung auf 10% *S*; Leistung: 50 bis 100 $kg/m^2/24^h$.

3. Das Rösten im Schachtofen.

Die Schachtofenröstung unterscheidet sich in vorteilhafter Weise von den vorbesprochenen Verfahren dadurch, daß das SO_2 der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation verwendet werden kann, daß also hier die Flurschäden in Wegfall kommen. Die Schachtofenröstung arbeitet ohne fremdes Brennmaterial; die Aufrechterhaltung der Rösttemperatur hat der Schwefel des Erzes selbst zu besorgen. Es können also nur schwefelreiche Erze für das Verfahren in Frage kommen. Man unterscheidet Öfen zum Rösten von Stückerz und solche für Erzklein und Schliche. Im ersteren Falle sind zu nennen die Kilns und die Kiesbrenner, im letzteren die Öfen von GERSTENHÖFER, MALÉTRA, MAC DOUGALL, SPENCE, HERRESHOF, WEDGE u. s. w.

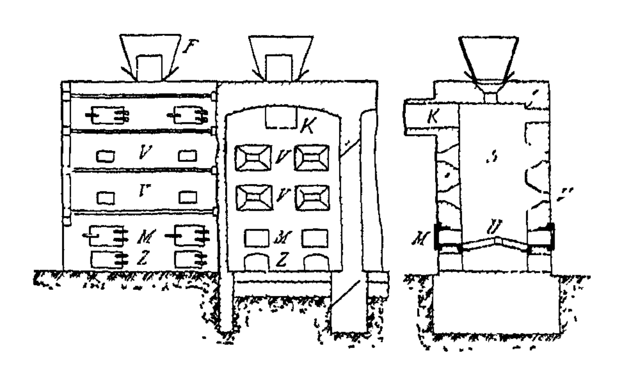


Abb. 54 und 55. Freiberger Kilns.

a) Das Rösten von Stückerzen. Die Kilns kennzeichnen sich als Schächte mit rechteckigem Querschnitt und ebensolchem Längs- und Seitenschnitt. Manchmal ist der Schacht nach unten zu etwas verengt. Die Schachthöhe wechselt von 1,5 bis über 4 *m*. Sie ist von der Art der Beschickung abhängig. Die früher in Muldenhütten verwendeten Kilns waren nach LUNGE (Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, 1916) 2,5 *m* im Lichten hoch, 1,53 *m* lang und 2,25 *m* breit. Die Kilns von Oker bestehen aus einem rechteckigen Schacht, 1,25 × 2,25, und besitzen eine Höhe von 3 *m* im Lichten. Die Mansfelder Kilns zum Rösten des Rohsteins besitzen 4,25 *m* Höhe und haben eine Grundfläche von 2,00 × 2,25 *m*. Infolge ihrer beträchtlichen Höhe eignen sich die Kilns besonders zum Rösten von verhältnismäßig schwefelarmer Beschickung, die in faustgroßen Stücken aufgegeben wird. Der Schwefelgehalt muß jedoch für das Selbstbrennen genügen, darf also nicht weniger als 25% betragen; ferner darf das Erz nicht dekrepitieren und nicht sintern. Das Durchsetzquantum pro Tag und Ofen beläuft sich je nachdem auf 1—2 *t*; z. B. beim Ofen von Oker mit einem Fassungsraum von 18—20 *t* werden alle 16^h $1^1/_2$—$2^1/_2$ *t* Röstgut gezogen, während die entsprechenden Zahlen beim Mansfelder Ofen sind: Fassungsvermögen etwa 10 *t*, Ziehquantum alle 16^h 1,5—1,7 *t* Röstgut. In Oker werden Kupfererz und Schwefelkies von 34—38% *S* auf 5—8%, Meliererz mit 24% *S* auf 8—12% *S*, in

Mansfeld Kupferstein mit 25% S auf 12–13% S abgeröstet. Da die Abröstung unvollkommen ist, muß das Erz unter Umständen einer Nachröstung in Haufen unterworfen werden, oder man scheidet besonders schlecht abgeröstete Teile aus und setzt sie beim neuen Beschicken wieder mit zu. Um die Wärme besser auszunutzen, stellt man die Kilns zu Blöcken von 4 und mehr Einheiten aneinander.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER: Erze mit 25–40% S, 1–1,5 × 1,5–2,5 *m*, 2,8–4 *m* hoch; Abröstung auf 6–10% S; Röstgase 4–5 *Vol.-%* SO_2; Leistung: 500–600 *kg/m²/24h*.

Die Einrichtung der Freiberger Kilns ist aus den Abb. 54 und 55 ersichtlich. Durch einen verschließbaren Trichter F im Gewölbe des Ofens wird dem Schacht S die Beschickung zugeführt und bis zu der zweckmäßigen Höhe aufgeschichtet. Die Röstgase entweichen durch den Kanal K nach einem Hauptkanal, der für mehrere Blöcke gemeinsam ist, und gelangen von da nach der Schwefelsäurefabrik. Um einem Zusammenbacken des Erzes vorzubeugen, werden durch die Arbeitsöffnungen V von Zeit zu Zeit lange Eisenstangen eingeführt und etwaige größere Klumpen durch kräftige Stöße zerteilt. Dadurch wird gleichzeitig die Luftzuführung geregelt und das gleichmäßige Sinken der Beschickung nach dem Sattel U zu gefördert. Zuweilen, nicht immer, hat man bei geschlossenen Arbeitstüren V noch eine Luftzuführung Z vorgesehen. Die Ausbildung der Ofensohle als Sattel erleichtert das Austragen des Rostes durch die Ziehöffnungen M.

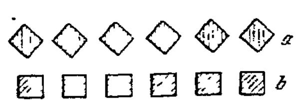


Abb. 56. Roststäbe von Kiesbrenner.
a Stellung vor, *b* Stellung nach dem Abrösten.

Die Kiesbrenner. Die Kiesbrenner sind niedrige Schachtöfen von etwa 1 *m* Höhe im Lichten und wurden früher für die Röstung von schwefelreichen, etwa bohnengroßen Erzen verwendet. Der Querschnitt ist rechteckig wie bei den Kilns, mit denen sie auch sonst viel Ähnlichkeit aufweisen. Die Schütthöhe des Erzes ist im Mittel nur etwa 50 *cm*. Charakteristisch für die Kiesbrenner ist der Rost, der sich etwa 70 *cm* über der Hüttensohle befindet und als Träger der Beschickung dient. Die Roststäbe haben quadratischen Querschnitt und können mittels Schraubenschlüssels so um ihre Achse gedreht werden, wie es die Abb. 56 veranschaulicht. Bei der Drehung, die einen ziemlichen Kraftaufwand erfordert, wird einmal die direkt auf den Stäben ruhende Schicht gelockert und auch zerbröckelt, zum andern wird aber auch der freie Raum zwischen den Stäben erweitert. Das durch die Abröstung mürbe gewordene Erz fällt durch den Rost in den sog. Aschenfall, aus dem es nach dem Abkühlen ausgetragen wird. Man vereinigt die Kiesbrenner in ähnlicher Weise wie die Kilns zu Systemen von mehreren Einheiten.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER: Erze mit mindestens 40% S; 1,2–1,5 × 1,35 bis 1,8 *m*, 1,2 *m* hoch; Abröstung auf 4% S; Röstgase 6–8 *Vol.-%* SO_2; Leistung: 175–300 *kg/m²/24h*.

b) Das Rösten von Schlichen. Nachdem durch diese Öfen die Frage der Abröstung vom Stückerz unter Nutzbarmachung der Röstgase als gelöst zu betrachten war, blieb noch diejenige der Abröstung von Erzklein und Schlich bestehen. Verschiedene Hilfsmittel, wie Anbatzen des Erzkleins mit einer plastischen Masse (Ton) zu Briketts, Zusammenbacken des Materials durch Eisenoxydulsulfat, das man künstlich durch ein teilweises Verwitternlassen des Erzes erzeugte, Benutzen der Abhitze von Stückkiesöfen zum Abrösten auf treppenartig angeordneten Platten (Ofen von HASENCLEVER und HELBIG) u. a. versagten.

Ofen von GERSTENHÖFER. GERSTENHÖFER ging als erster von der Voraussetzung aus, daß auch bei Schlichen und Erzklein die Verbrennungswärme des Schwefels im Erz zur Aufrechterhaltung der Rösttemperatur ausreichen müsse, fremdes Brennmaterial also entbehrlich sei.

Der Ofen besteht, wie Abb. 57 zeigt, aus einem Schacht A, in dessen oberer Hälfte Tonstäbe mit 3eckigem Querschnitt rostartig in 15–20 Reihen übereinander angeordnet sind. Die Stäbe einer Reihe, von denen jeder durch die Büchse b in der Vorderwand des Ofens zugänglich ist, bilden mit ihren nach oben gekehrten Flächen eine ebene Fläche, die durch die zwischen den einzelnen Stäben freigelassenen Spalten unterbrochen ist. Die Stäbe der nächst unteren Reihe sind alternierend so angeordnet, daß sich ihre planen Flächen senkrecht unter diesen Spalten befinden, und so fort. Das Erzklein wird durch eine Schnecke bei a aufgegeben und fällt – unter Vermittlung einer Verteilungsvorrichtung v – regenartig auf die Flächen der ersten Stabreihe, wo es sich anhäuft, bis der natürliche Böschungswinkel erreicht ist. Nachfolgendes Gut füllt dann der Reihe nach die weiteren Reihen. Weiter aufgegebenes Röstgut rollt langsam, aber rastlos durch die Spalten von einer Böschung zur andern, um so die ganze Schachthöhe zu durchwandern, wobei es abröstet. Die Feuerung x wird nur bei Inbetriebsetzung des Ofens zu seiner Anwärmung in Betrieb genommen; für den weiteren Betrieb ist keine Beheizung des Ofens mehr nötig, da der verbrennende Schwefel genügende Wärme erzeugt. Die frische Luft für die Röstung tritt unten durch die regulierbaren Öffnungen h und i ein und streicht dem fallenden Erz entgegen, wobei beide natürlich in innige Berührung kommen. Die Röstgase treten durch die Kanäle e aus. Der GERSTENHÖFER-Ofen ist heute kaum noch in Anwendung, da in ihm zu viel Flugstaub erzeugt wird und die Abröstung sehr unvollkommen ist.

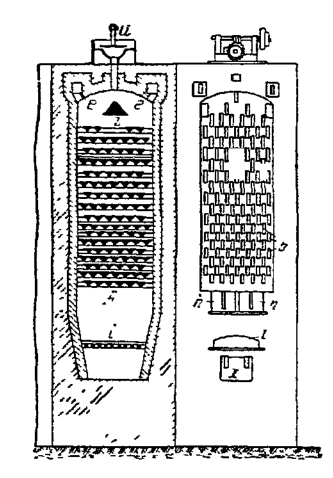


Abb. 57. Röstofen nach GERSTENHÖFER.

Maße des Schachtes: 3,5–5 *m* Höhe, 1,3–1,5 × 0,8 *m* im Querschnitt. Durchsatz des Ofens in 24h 2–5 *t* Erz. Abröstung von Erzen mit 25–36% S auf 8–12% S.

Ofen von MALÉTRA. Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem GERSTENHÖFER-Ofen bedeutet der MALÉTRA-Ofen, welcher in Abb 58 und 58*a* (S. 120) dargestellt ist.

Der Schacht S des Ofens ist mit einer Anzahl übereinander befindlicher Platten t aus Schamottesteinen ausgerüstet. Die einzelnen Platten sind nicht über die ganze Breite des Schachtes durchgeführt, sondern lassen abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten einen Schlitz, so daß das Erz mit Hilfe von Gezähen, die durch die Arbeitsöffnungen o eingebracht werden, über sämtliche Platten von oben nach unten hindurchgefördert werden kann. Um den etwa 70 *cm* langen und 65 *cm* breiten Platten den nötigen Halt zu verleihen, sind sie an der unteren Fläche entweder als Gewölbe ausgebildet oder in der Mitte durch Träger aus Ton gestützt. Das Erz wird oben durch einen Trichter und den Kanal a aufgegeben, unten bei z gezogen. Die Röstgase entweichen durch die Öffnung m und den gemeinsamen Kanal y in die Flugstaubkammer f und nehmen von hier aus durch p ihren Weg nach der Schwefelsäurefabrik. Der Ofen ist zum Abrösten von Schlichen und Graupen bis zu 17 *mm* Durchmesser geeignet. Die Abröstung erfolgt sehr gut, bis zu 1% Schwefel bei sorgfältigem, bis 4% Schwefel bei rascherem Betrieb. Das Durchsatzquantum beträgt nur etwa 750 *kg* in 24h. Die Bedienung des Ofens besteht darin, daß der Arbeiter — gewöhnlich in Zwischenräumen von 4h — die unterste Platte mit dem fertig gerösteten Erz entleert und dann die ganze Beschickung, von unten anfangend, um eine Platte niedriger fördert. Die oberste Platte wird neu beschickt. Diese Bewegung des Erzes genügt für seine Abröstung. Vielfach baut man die Öfen in Blocken zu einer Anzahl von Einheiten zusammen.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER: Erze mit mindestens 35% S; 1,2 × 2,4 *m*, 1,8 *m* hoch; 6 Tonplatten; Abröstung auf 1—2% S; Röstgase 6—8 *Vol.-%* SO_2; Leistung: 40 $kg/m^2/24^h$.

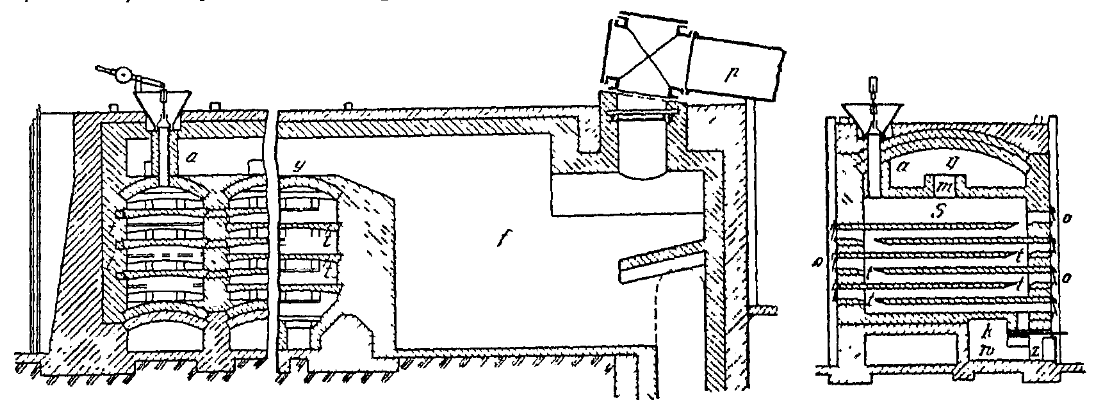


Abb. 58 und 58 *a*. MALÉTRA-Ofen.

Der Ofen von MALÉTRA, der Grundtyp der sog. Plattenöfen, ist im Laufe der Zeiten vielfach verändert und verbessert worden. Um an Arbeitslöhnen zu sparen, versah man den Ofen mit mechanischen Vorrichtungen, die das Erz allmählich von oben nach unten über die Etagen weiter transportierte.

Ofen von SPENCE. Bei diesem Ofen bewirken auf der Schmalseite des Ofens befindliche Krähle an entsprechend langen Stangen, die in der Längsrichtung auf den Platten des Ofens, von einem Motor angetrieben, vor- und zurückgehen, das Durcharbeiten und das Transportieren des Erzes in der gleichen Weise, wie es beim MALÉTRA-Ofen durch den Arbeiter ausgeführt wird.

Ofen von MAC DOUGALL. Einen anderen Weg beschritt MAC DOUGALL für den mechanischen Transport, indem er das Prinzip des Plattenofens beibehielt, aber die 4eckigen Platten des MALÉTRA-Ofens durch kreisförmige Platten ersetzte, auf denen das Erz durch entsprechende Krählvorrichtungen, die an einer zentralen Welle befestigt waren, auf der einen Platte von innen nach außen, auf der nächsten Platte von außen nach innen durch den Ofen hindurchtransportiert wird. Damit schuf MAC DOUGALL die Grundlagen, den Grundtyp des modernen Schwefelerz-Röstofens, wie er auch in der chemischen Industrie zur Erzeugung von Schwefelsäure durch die Abröstung von Schwefelkiesen in großem Maßstabe Verwendung findet. Der MAC-DOUGALL-Ofen ist in Abb. 59 dargestellt.

Der Ofen kennzeichnet sich als ein Etagenofen mit kreisrundem Querschnitt von 1,85 *m* Durchmesser. Er besteht aus einem gußeisernen Zylinder, der innen mit 4—8 Gewölben b — in Abb. 59 6 Gewölben — versehen ist und so in eine Anzahl Einzelkammern geschieden wird. Die Gewölbe sind in der Mitte durch eine senkrechte Welle C aus Gußeisen von etwa 15 *cm* Durchmesser durchbrochen. Der Antrieb der Welle erfolgt durch Zahn- und Winkelrad. Außerdem sind die Gewölbe abwechselnd an der Peripherie und im Zentrum, in der Nähe der Welle, mit kleinen Schlitzen versehen. In jeder Kammer ist an der Welle ein gußeiserner Arm i — oder auch 2 Arme — fest angebracht, der mit Zinken oder Zähnen versehen ist und bei der Drehung der Welle den ganzen Herd bestreichen kann. Die Zähne dienen sowohl zum Durchrühren des Röstgutes sowie zu seiner Förderung nach den vorgenannten Schlitzen im Gewölbe. Deshalb sind sie so gestellt, daß sie abwechselnd in der einen Kammer das Gut nach der Mitte, in der anderen nach der Peripherie bewegen, entsprechend der Lage der Durchgangsschlitze. Das zu röstende Erzklein, das Graupen bis zu 25 *mm* Durchmesser enthalten kann, wird mittels des Becherwerkes k in die oberste Kammer gehoben. Diese ist nicht überwölbt und dient nur als Trockenraum. Sie steht auch nicht durch einen Schlitz mit der darunter befindlichen zweiten Kammer in Verbindung. Durch den Krählarm wird das aufgegebene Erz allmählich an die Peripherie bewegt und fällt von da in eine außerhalb des Ofens angebrachte mechanisch betriebene Aufgabevorrichtung A, welche die Weiterförderung nach der ersten Röstkammer besorgt. Der Rührarm dieser Kammer übernimmt nun das Durchkrählen des Erzes und gleichzeitig

seinen allmählichen Transport nach dem Durchgangsschlitz in der Mitte. Bei der hohen im Ofen herrschenden Temperatur entzündet sich das getrocknete Erz sofort, und die Röstung beginnt. In der zweiten Röstkammer wird das Erz durch die Krählarme unter weiterer Abröstung wieder nach der Peripherie geschoben, wo es durch die dort befindliche Öffnung in die dritte Röstkammer fällt u. s. w., bis es sämtliche Herde passiert hat. Aus der letzten Kammer wird es in den Kanal *m* entleert, der durch die Schieber *n* und *o* gegen den Außenraum dicht abgeschlossen werden kann. Die für die Röstung nötige Luft wird durch einen Ventilator bei *p* in den Ofen eingeführt; die Röstgase entweichen durch das Rohr *r* nach ihrem Verwendungsort. Nach LUNGE (l. c.) konnten in einem Ofen mit 6 Etagen innerhalb 24h $3^1/_2$ *t* Schlich abgeröstet werden bei einem wöchentlichen Kohlenaufwand von 4 *t*. Die Kohlen wurden ausschließlich für den maschinellen Antrieb verbraucht. Ein Ofen mit 8 Etagen leistete in derselben Zeit 5 *t*.

Der Ofen hatte verschiedene Nachteile, wie vorzeitige Abnutzung und häufige Reparaturen an den beweglichen Eisenteilen, also besonders an der Welle und den Rührarmen. Die Reparaturen waren umso störender, als Welle und Rührarme fest miteinander verbunden waren und daher in jedem Fall der ganze Ofen außer Betrieb gesetzt werden mußte. Ein weiterer Nachteil bestand in der außerordentlich starken Flugstaubbildung, die bis 16% des durchlaufenden Erzes betrug und natürlich den Schwefelsäurebetrieb in nachteiligster Weise in Mitleidenschaft zog. Diese außergewöhnliche Flugstaubbildung läßt sich wohl in der Hauptsache auf die etwas gewaltsame Einführung der frischen Luft durch Ventilatoren zurückführen. Abgesehen von diesen Nachteilen arbeitete der Ofen sehr gut, jedenfalls besser als jeder andere damals bekannte Kiesröstofen.

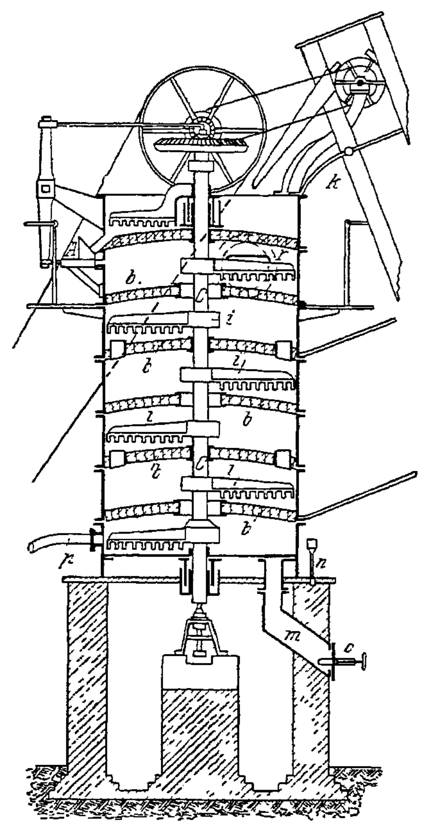


Abb. 59. MAC-DOUGALL-Ofen.

Ofen von HERRESHOF. Zur Verbesserung der Form des MAC-DOUGALL-Ofens und zur Beseitigung der beiden Nachteile dieses Ofens, starke Flugstaubbildung und starke Abnutzung der Eisenteile, Welle und Rührwerk bzw. schwere Auswechselbarkeit derselben, hat HERRESHOF den ersten, u. zw. den wesentlichsten Schritt getan. Die ersten *A. P.* über den HERRESHOF-Ofen stammen aus den Jahren 1896 und 1899 (*A. P.* 556 750 und 616 926). Im Jahre 1911 standen allein in Europa gegen 1400 Öfen im ständigen Betrieb (LUNGE l. c.), davon natürlich nur ein kleiner Teil im Kupferhüttenwesen. HERRESHOF ist es bei seinem Ofen gelungen, die Haltbarkeit von Rührwerk und Welle stark zu erhöhen und das Rührwerk auswechselbar zu gestalten; auch hat er den Ofen bezüglich der Flugstaubentwicklung wesentlich verbessert. Er hat dem ersten der beiden Übelstände dadurch abgeholfen, daß er eine hohle Welle anwendete, in welcher horizontale, senkrecht gegen die Achse derselben durch sie hindurchgehende Querkanäle zur Aufnahme beziehentlich Befestigung der betreffenden Krählarme angebracht sind. Die Enden der Krählarme werden in diese Kanäle eingeführt und durch das Gewicht der Krähle sowohl wie durch eine besondere Verschlußvorrichtung daselbst festgehalten. Die letztere besteht in einer an das obere Ende des Krahls angegossenen Rippe und in einer in dem Zentrum der Welle quer gegen jeden Kanal an dem oberen Ende desselben hinlaufenden Tasche. Beim Einschieben des Krählendes in den Kanal legt sich die Rippe in die Tasche, während beim Heben des äußeren Endes des Krähls um einige Zentimeter die Rippe aus der Tasche heraustritt, so daß der Krähl herausgezogen werden kann. Die Entfernung des Krähls aus dem Ofen geschieht durch Offnen einer entsprechenden Türe im Mantel des Ofens. Infolge dieser Einrichtung lassen sich die Krählarme in der Zeit von 1' an die Welle anschließen beziehentlich von ihr loslösen.

Die weitere Verbesserung des MAC-DOUGALL-Ofens ist dann von den Firmen und Konstrukteuren aufgenommen worden. In Europa übernahm als erste die METALLBANK UND METALLURGISCHE GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., den Vertrieb des HERRESHOF-Ofens. Die Firmen und Konstrukteure haben dann auf Grund der von ihnen mehr oder weniger weitgehenden Veränderungen des HERRESHOF- bzw. MAC-DOUGALL-Ofens, dessen Grundzüge und Grundgedanken sie aber beibehielten, den von ihnen gebauten Öfen besondere, vielfach gesetzlich geschützte Namen erteilt und diese Öfen auf den Markt gebracht. Die Abänderungen und Verbesserungen beziehen sich im wesentlichen auf Sonderkonstruktionen, die die Anordnung der Rührarme und der dazu gehörigen Zähne, die Erzaufgabe, die Antriebsvorrichtungen, die Bekämpfung der Flugstaubbildung, die Erzielung einer größeren Haltbarkeit der Eisenteile u. a. betreffen. Ausführliche Besprechungen moderner Öfen dieser Art sowie auch anderer ähnlicher Konstruktionen finden wir in Veröffentlichungen von HARTMANN und BENKER (*Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1125, 1188 [1906]), SCHÜTZ (*Metallurgie* **1911**, 635), LIEBIG (Zink und Cadmium [1913]) u. a.

Röstofen der MASCHINENBAU-ANSTALT „HUMBOLDT“, Köln-Kalk a. Rh. Als Beispiel derartiger Öfen sei dieser Ofen angeführt. Die allgemeine Anordnung des Ofens ist in Abb. 60 wiedergegeben. Der Ofen besteht aus einem Zylinder aus Eisenblech, der innen zum Schutz des Eisens mit feuerfestem Material ausgekleidet ist. Je nach seiner Verwendung und der verlangten Leistungsfähigkeit ist er durch feuerfeste Gewölbe in eine Anzahl von Einzelherden (5, 6, 7) geteilt. Durch die Mitte des

Ofens geht eine senkrechte Welle, die in jedem Herd mit 2 Rührarmen versehen ist. Die Welle ist als Zylinder ausgebildet und kann leicht durch Luft oder Wasser gekühlt werden. Dadurch erhält sie natürlich eine größere Widerstandsfähigkeit gegen die heißen und sauren Ofengase und längere Haltbarkeit. Für Öfen bis 12 *t* Leistung in 24h erfolgt die Kühlung durch Luft. Bei kleineren Öfen genügt ein selbsttätiges Durchziehen der frischen Luft von unten nach oben; bei größeren Öfen ist es vorzuziehen, die Luft durch einen Ventilator in die Hohlwelle einzublasen. Für Öfen über 12 *t* Leistung oder bei sehr heißem Ofengang erfolgt die Kühlung zweckmäßig durch Wasser. Die Rührarme der mechanischen Röstöfen kühlt man bereits bei einem Durchsatz von 5 *t* Pyrit in 24h ab mittels Luft. Die Kühlung mit Wasser wird nur in seltenen Fällen bei größeren Ofeneinheiten verwendet. Die in der Zeichnung vorgesehene Feuerung ist nur eine Hilfsfeuerung, die bei Inbetriebnahme des Ofens nur benutzt wird, um den Ofen auf die nötige Temperatur für die Entzündung des Schwefelerzes zu bringen, aber während des Röstbetriebes selbst keine Verwendung findet. Die Anordnung der Rührarme und ihre Befestigung an der Hohlwelle ist so getroffen, daß eine Auswechslung in kürzester Zeit ohne Unterbrechung des Ofenbetriebs erfolgen kann. Zu diesem Zweck ist an der Hohlwelle für jeden Arm eine Tasche angebracht, in welche dieser waagrecht eingeschoben und mittels Zapfens in einer entsprechenden Aussparung der Tasche festgehalten wird. Auch die Krählzähne werden nach Erfordern auswechselbar angeordnet. Der Antrieb des Rührwerks erfolgt am unteren Ende der Welle mittels Kegelradübersetzung und Schneckengetriebes. Um einem Heißwerden der Antriebsteile vorzubeugen und der bequemen Zugänglichkeit halber ist der Ofen auf Tragsäulen gestellt, so daß unter ihm ein großer, freier Raum bleibt.

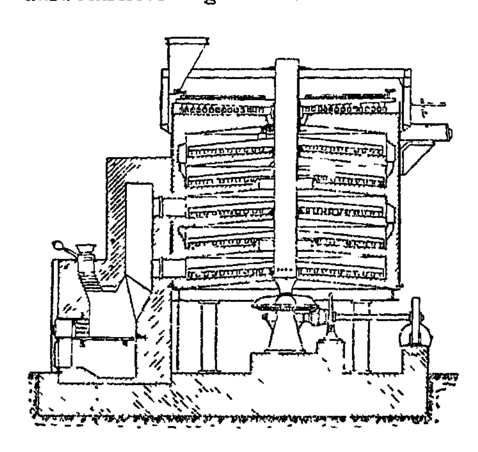


Abb. 60. Rostöfen der MASCHINENBAU-A. G. HUMBOLDT.

Eine weitere Verbesserung ist in der Aufgabe des Erzes getroffen worden. Bei den älteren Ausführungen erfolgte die Erzaufgabe durch Kolben oder Schnecke. Bei beiden Konstruktionen waren starker Verschleiß der Maschinenteile, ja sogar Bruch und dadurch unangenehme Betriebsstörungen nicht zu vermeiden. Aber auch ohnedies war eine regelmäßige Erzaufgabe nicht immer zu erzielen. Diese Mißstände sind durch eine neue Aufgabevorrichtung vollständig behoben. Die Härte des Materials spielt keine Rolle mehr. Das Material wird in stets gleichmäßigen Mengen über die Schale oder den Teller gestreift. Der einzig bewegliche Teil der Wipperaufgabe besteht in einer gekröpften Welle, die nur geringförmige Bewegungen ausführt. Bei der Konstruktion mit Telleraufgabe dreht sich der Teller, wobei ein Abstreicher das Gut gleichmäßig abführt. Der Abnutzung ist dabei nur der vordere Teil des Abstreichers unterworfen, der deswegen auswechselbar ausgeführt ist.

Um der Staubentwicklung entgegenzuwirken, läßt man im HUMBOLDT-Ofen das Röstgut beim Passieren von einem Herd zum andern nicht frei fallen, sondern auf geneigten Flächen herabrutschen, wodurch die Bildung von Flugstaub auf die geringste Menge herabgedrückt wird. Außerdem werden die Durchgangsöffnungen für Röstgut und Röstgas so reichlich bemessen, daß ein mechanisches Mitreißen feiner Staubteilchen so gut wie ausgeschlossen ist. Ein absolut staubfreies Arbeiten ist bekanntlich eine Unmöglichkeit; man muß sich darauf beschränken, die Staubentwicklung auf ein Minimum herabzudrücken, die mitgerissenen feinen Teilchen durch geeignete Vorrichtungen aufzufangen und den Röstgasen zu entziehen. Auch hierfür sind bewährte Einrichtungen geschaffen worden. Einer lästigen und für die Arbeiten gesundheitsschädlichen Staubentwicklung beim Austragen des abgerösteten Gutes wird vorgebeugt, indem man dem Ofen einen staubdichten Schutzkasten unterbaut, unter welchem der Transportwagen während des Füllens zu stehen kommt. Die Großröstöfen erhalten dem Durchmesser des Ofens entsprechende weite Hohlwellen, die bei den größten Öfen befahrbar sind und gegen die heißen Ofengase durch Schamotteplatten geschützt sind. Die Öfen werden in verschiedenen Größen ausgeführt, und es beträgt je nachdem die Leistung, bezogen auf normalen Schwefelkies, 3000 bis zu 20 000 *kg* in 24h. Für kleine Öfen ist der Kraftbedarf mit $\frac{1}{2}$ - 1 *PS* zu veranschlagen; für größere Öfen ist er entsprechend etwas höher, in allen Fällen aber verhältnismäßig gering. Die Arbeitslöhne stellen sich niedrig, da fast alle Betätigung von Menschenhand in Wegfall kommt, zumal wenn der Zu- und Abtransport des Röstgutes in mechanischer Weise (Transportband od. dgl.) besorgt wird.

Röstöfen von WEDGE. Eine weitere Ausbildung und Vervollkommnung hat der HERRESHOF-Ofen in dem WEDGE-Ofen erfahren, der in Europa von der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., vertrieben wird. Von den Abb. 61 und 62 veranschaulicht die erstere den Ofen im Längsschnitt, die letztere in der Ansicht. Der Hauptgedanke, welcher den Erfinder bei seiner Konstruktion leitete, war, einen Ofen zu schaffen, der die denkbar möglichste Betriebssicherheit garantierte. Dieses Ziel ist offenbar auch erreicht worden. Der Ofen zeichnet sich vor anderen ähnlichen Konstruktionen durch eine stark dimensionierte Hohlwelle aus. Sie besitzt eine lichte Weite von 1,2 *m*, so daß sie also bequem wie ein Schacht befahren werden kann. Die Hohlwelle besteht aus 12 *mm* dickem Eisenblech und ist außen mit feuerfestem Ziegelwerk umkleidet, so daß einerseits das Eisenblech vollkommen gegen die sauren Gase geschützt ist, andererseits die Temperatur im Innern der Welle auch für Menschen erträglich bleibt. Die Rührarme sind hohl und mittels eines Schraubenverschlusses auf der Welle gasdicht befestigt. Im Innern der Welle werden die Rührarme durch einen Verschlußdeckel mit 2 Öffnungen zum Ein- und Austritt des Kühlwassers abgedichtet. An diese Öffnungen schließen sich Wasserleitungen an, u. zw. für jeden Rührarm getrennt.

Man hat es also ganz in der Hand, die Kühlung eines jeden Armes besonders und nach Belieben zu leiten. Die Auswechslung eines Armes gestaltet sich sehr einfach. Die Drehung der Welle wird auf kurze Zeit abgestellt, ebenso die Kühlwasserleitung für den betreffenden Arm. Nach dem Entfernen der Rührzähne wird der Schraubenverschluß gelöst, der alte Arm herausgezogen, ein neuer eingeschoben und in der angegebenen Weise wieder befestigt. Die ganze Arbeit nimmt so wenig Zeit in Anspruch, daß die Ofentemperatur dadurch kaum beeinflußt wird. Die Rührzähne sind so angebracht, daß sie bequem innerhalb kurzer Zeit auch außer der Reihe ausgewechselt werden können. Der Blechmantel des Ofens ist innen mit Mauerwerk ausgekleidet, das gleichzeitig als Widerlager für die steinernen Gewölbe dient. Jede Etage ist mit 4 luftdicht schließenden Turen versehen, so daß sich das Innere des Ofens leicht übersehen läßt. Der ganze Ofen ruht auf einem starken Unterbau von Eisenträgern, wobei natürlich die Höhe zwischen Hüttensohle und Unterkant nach Belieben gewählt werden kann. Die Leistungsfähigkeit, bezogen auf Schwefelkies von 48% *S*, variiert zwischen 12 und 20 *t* in 24h. Der Ofen hat sich namentlich sehr gut bei der sulfatisierenden und der chlorierenden Röstung kupferhaltiger und zinkischer Abbrände bewährt. Man baut z. Z. Öfen mit 5 Etagen und 6,1 *m* Durchmesser und solche mit 7 Etagen und 6,5 *m* Durchmesser.

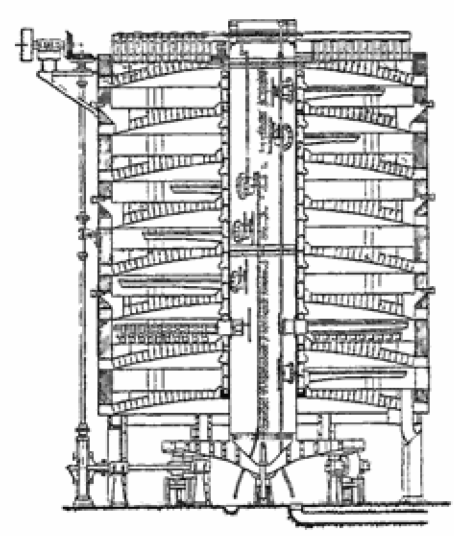


Abb. 61.

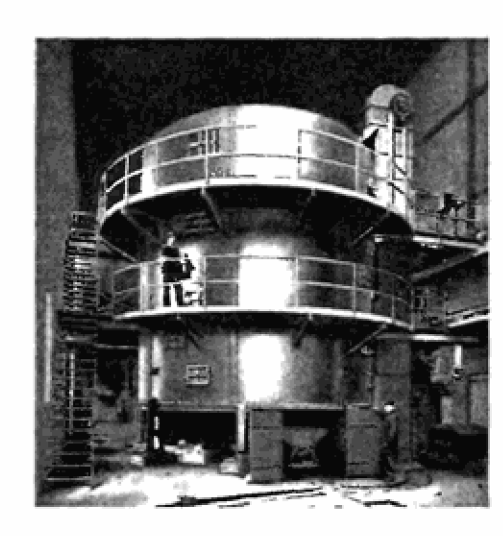


Abb. 62.

Röstofen von WEDGE (LURGI G. M. B. H., Frankfurt a. M.).

Röstofen von SPIRLET. Dieser Ofen ist (s. Zink) ursprünglich als Gefäßofen gebaut worden, und dementsprechend wird seine untere Muffel, wie dies bei diesem Ofen im Röstbetriebe der Zinkhütten allgemein der Fall ist, durch eine Feuerung beheizt. Der Ofen läßt sich dadurch, daß man diese Feuerung nicht in Betrieb nimmt, als Schachtofen verwenden, wie dies jetzt in Oker der Fall ist, wo man ihn in dieser Form für das Rösten der Melierterze und der Kupfererze des Rammelsberges verwendet.

Die unter der Gruppe Schachtöfen aufgeführten Öfen dienen nicht bloß für die Röstung von Kupfererzen, sondern in viel größerem Maßstabe auch für die Röstung von Schwefelkiesen für die Schwefelsäurefabrikation in der chemischen Industrie und sind namentlich für diese entsprechend entwickelt worden. Über die Röstung von Feinkiesen s. G. KEPPELER, *Chem.-Ztg.* **37**, 219 [1913], A. NEMES, ebenda **38**, 2 [1914], UHLMANN, ebenda **38**, 59 [1914], G. KEPPELER, ebenda **38**, 318 [1914], ALBRECHT, ebenda **38**, 816 [1914]. L. T. WRIGHT, *Journ. Soc. chem Ind.* **33**, 111 [1914].

Die Abröstung von Schwefelkiesen für die Schwefelsäurefabrikation in der chemischen Industrie hat für den Hüttenbetrieb insofern eine große Bedeutung, als die dabei erhaltenen Abbrände meist kupferhaltig und in neuerer Zeit in immer verstärktem Maße zinkhaltig sind. Sie werden, um die Abbrände für die Darstellung von Roheisen nutzbar zu machen, nassen Prozessen – chlorierende Röstung, Laugerei – unterworfen, wobei das Kupfer (s. Kupfer, nasse Prozesse, S. 185) und Zink (nasse Prozesse) aus den erhaltenen Laugen gewonnen werden.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER für diese Schachtöfen mit kreisrunden Herden und zentraler Welle: 5–8 Herde von 3–6 *m* Durchmesser; Abröstung auf 8–1% *S*; ½–2 *PS*; 5–8% Flugstaub; Röstgase bis 10 *Vol.-%* SO_2; Durchsatz von Erz mit 35–45% *S* auf 7–8% 300–400 *kg*/*m*²/24h, auf 1% *S* herab 75–150 *kg*/*m*²/24h.

4. Das Rösten im Flammofen.

Da sich Erzklein und Schliche nur schwer in Haufen oder Stadeln abrösten ließen, verwendete man schon frühzeitig zum Rösten für diese Materialien den Flammofen. Dieser Ofen besteht aus einem von allen Seiten durch Mauerwerk umschlossenen Raum, der mit verschließbaren Öffnungen zum Bearbeiten der Beschickung, Abzug der Verbrennungs- und Röstgase, Aufgabe des Erzes u. a.

versehen ist und durch eine Feuerung beheizt wird. Der Feuerungsraum und der Erhitzungsraum mit dem Herde sind durch eine Feuerbrücke getrennt, während die Feuerungsgase über dieser durch das Flammloch in den Erhitzungsraum hinübertreten und das Erz erhitzen. Eine Trennung der Röstgase und der Verbrennungsgase findet nicht statt; ebenso kann beim Bearbeiten der Beschickung die Außenluft ungestört in den Ofenraum eintreten. Dadurch werden die Gase so stark verdünnt, daß sie den für die Schwefelsäurefabrikation erforderlichen Mindestgehalt an SO_2 (5 *Vol.-%*) nicht mehr aufweisen und ungenutzt ins Freie abgeführt werden müssen. Bei entsprechender Höhe der Esse kann man die Gase bis zu einem gewissen Grade unschädlich machen. Die Nachbarschaft wird zwar entlastet, aber die Gase bilden, auch wenn sie in den Luftschichten verdünnt werden, doch immerhin eine Gefahr für Land- und Forstwirtschaft in der weiteren Umgebung der Hütte. Für eine gute Abröstung ist es erforderlich, das Gut in innige Berührung mit dem Sauerstoff der Luft zu bringen. Da nun aber die Schliche der Luft den Zutritt sehr erschweren, so muß diese Berührung künstlich erzeugt werden. Dies geschieht durch Handarbeit oder auf mechanische Weise. Man unterscheidet verschiedene Arten von Flammöfen für Röstzwecke: 1. Feststehende Flammöfen, u. zw. solche mit Bewegung der Erze durch Handarbeit und solche mit Bewegung der Erze durch Maschinenkraft, 2. Flammöfen mit beweglichem Herde und 3. Flammöfen mit beweglicher Arbeitskammer (rotierende Zylinder).

a) Feststehende Flammöfen. Fortschaufelungsofen mit Handbetrieb. Als ein Flammofen mit feststehendem Herd und Handbetrieb kennzeichnet sich der noch vielfach in Anwendung stehende Fortschaufelungsofen. Er eignet sich, wie übrigens fast alle Flammöfen, zum Abrösten von Kupfererzen aller Art. Die Einrichtung des Ofens ist aus den bei Blei, Bd. **II**, 420, gegebenen Abb. 142–144 ersichtlich. Die Länge des Herdes richtet sich nach dem Schwefelgehalt der Beschickung und schwankt zwischen 10–20 *m*. Ein großer Ofen von etwa 20 *m* Herdlange röstet in 24^h gegen 12 *t* Kupfererz auf 6–8% *S* bei einem Kohlenverbrauch von 1–2 *t* ab. Für die eigentliche Röstarbeit sind beim Rösten von Kupfererzen am Fortschaufelungsofen im allgemeinen pro Schicht 2 Mann nötig.

Fortschaufelungsofen mit Maschinenbetrieb. Flammöfen, bei denen die Bewegung der Beschickung mit Maschinenkraft erfolgt: Die Fortbewegung des Erzes von Hand erfordert viel Arbeitslöhne und beschränkt auch die Abmessungen des Ofens, namentlich die Breite, die gerade für den Nutzeffekt sehr wesentlich ist. Man hat daher die Menschenkraft durch Maschinenkraft zu ersetzen gesucht, und in vielen Beziehungen mit Erfolg. Namentlich hat sich Nordamerika in der Erzeugung neuer Konstruktionen hervorgetan. Es haben sich so die Öfen von O'HARRA und ALLEN-BROWN, HIXON, KELLER-GAYLORD-COLE, ROPP, SPENCE, PARKES u. a. ausgebildet. Beim Bau dieser Öfen hat man mit wenig Ausnahmen sowohl den rechteckigen Horizontalquerschnitt als auch die sonstige Einrichtung des Fortschaufelungsofens beibehalten. Ebenso ist die konstruktive Anordnung für die Erzbewegung prinzipiell dieselbe. An 2 Ketten ohne Ende, die an den Längsseiten des Herdes laufen, sind Querstangen befestigt, die mit eisernen Zinken oder Zähnen ausgerüstet sind. Vermittels dieser Einrichtung kann sowohl eine kräftige und sorgfältige Durchrührung der Beschickung als auch ihre allmähliche Förderung nach der Feuerbrücke erfolgen. Es gleichen in dieser Beziehung einander die Öfen von O'HARRA, BROWN-ALLEN, HIXON, KELLER-GAYLORD-COLE, ROPP, WETHEY u. a. Der Unterschied besteht meist nur in der etwas verschiedenen Anordnung der Führung der Rührkrähle. Da die Bedienung von Menschenhand in Wegfall kommt, so kann man die Öfen mehretagig errichten.

Der Ofen von ROPP. Dieser Ofen ist bei Blei, Bd. **II**, S. 422, Abb. 147–151 abgebildet und beschrieben worden. Er ist rechteckig wie der gewöhnliche Handröstofen, und die Ruhrvorrichtung besteht aus 6 Paar vertikalen Rührarmen, die durch einen Schlitz in der Längsachse des Herdes in den Erhitzungsraum hineinragen, welche die über die ganze Herdbreite sich erstreckende Krählarme mit entsprechenden Krählzahnen tragen, während die vertikalen Arme selbst an 4rädrigen, auf Schienen unter dem Herd laufenden Wagen befestigt sind. Beim O'HARRA-Ofen, der 2etagig ist, werden in bestimmten Abständen voneinander an 2 Ketten ohne Ende befindliche Röstkrähle über den Herd geführt, die je die Hälfte der Herdbreite einnehmen. Die Räder, auf welchen die Ketten ohne Ende laufen, befinden sich außerhalb des Ofens. Die Krählvorrichtung besteht aus in Gestalt eines Pfluges bestehenden Platten aus Eisenblech. Ähnlich dem O'HARRA-Ofen ist der Ofen von HIXON, bei dem die Tragvorrichtung sich in 2 gußeisernen Röhren unter dem Herde befindet. Der Ofen von SPENCE gleicht dem obenerwähnten Schachtofen für Feinerz von SPENCE; nur ist er als Flammofen gebaut, d. h. mit einer Feuerung versehen, deren Feuergase über das zu röstende Erz hinwegstreichen und dieses erhitzen, während beim Schachtofen die Erhitzung des Erzes und des Ofens durch den verbrennenden Schwefel allein erfolgt. Der Ofen von PIERCE besitzt einen ringförmigen Herd, an dessen Aussenseite sich die Feuerungen befinden. Im Zentrum des Ringes steht eine Welle mit Krählarmen, die durch einen Schlitz in den ringförmigen Herd hineinragen. Durch ein Stahlband, das an den Krählarmen befestigt ist und durch einen 2armigen Hebel gegen die Wände des Schlitzes gepreßt

wird, wird der Schlitz des Herdes verschlossen, so daß keine falsche Luft durch den Schlitz in den Ofen eintreten kann. Der Hufeisenofen von BROWN ist ein auf eine größere Erstreckung unterbrochener Ringofen von der Gestalt einer Ellipse bzw., was den eigentlichen Arbeitsraum anbelangt, von der Gestalt eines Hufeisens. Die Feuerungen befinden sich auf der Außenseite des Ringes. Zum Durchrühren und Transportieren des Erzes von dem einen Ende des Hufeisens zum anderen dienen 2 auf Rädern ruhende Krähle, die abwechselnd durch eine Kette ohne Ende durch den Ofen geführt werden. Ist der eine Krählwagen am Austragsende des Hufeisens aus dem Ofen ausgetreten, so schaltet er sich automatisch von der Kette ab und den anderen Krählwagen automatisch an die Kette an. Während dieser Krählwagen den Ofen durchläuft, hat der andere Krählwagen Zeit, sich in dem offenen Raume zwischen den beiden Enden des Ofens abzukühlen. Der Vorteil des mechanischen Rührens beruht darin, daß hierbei die Beschickung weit inniger mit der Luft in Berührung gebracht wird, als dies durch Menschenhände geschehen kann. Die Abröstung ist daher recht gut bei abgekürzter Röstdauer und großem Durchsetzquantum. Der Brennstoffverbrauch ist verhältnismäßig gering, weil der Schwefel in höherem Maßstabe als Heizmaterial herangezogen wird. So beträgt er z. B. bei dem ROPP-Ofen nur $6^1/_2-10\%$ vom Gewicht des Erzes, während man beim einfachen Fortschaufelungsofen mit $8^1/_2-17\%$ rechnen muß. Die Arbeitslöhne sind gering; 2 Arbeiter können 3–4 Öfen (ROPP) bedienen; dabei beträgt das Durchsetzquantum in 24^h z. B. gegen 30 *t* beim O'HARRA-Ofen, 45 *t* beim KELLER-GAYLORD-COLE-Ofen und 50–70 *t* – je nach den Abmessungen des Herdes – beim ROPP-Ofen. Diesen nicht zu verkennenden Vorteilen stehen als Nachteile gegenüber die hohen Anlagekosten für den Ofen selbst und die hohen Reparaturkosten, namentlich für die Eisenteile.

Einige Betriebszahlen gibt für derartige Öfen die Tabelle auf S. 127.

Durchschnittszahlen sind für diese Flammöfen nach SCHIFFNER: Flammöfen mit geradlinigem Herd 2,5–4 $m \times 10-20$ m für Erze und Steine mit 15–25% *S*; Abröstung auf 4–8% *S*; 15–20% Brennstoff; Leistung: bei Handröstung 110–170 $kg/m^2/24^h$, bei Maschinenkrählung bis 300 $kg/m^2/24^h$; Flammöfen mit ringförmig gebogenem Herde 1,83 bis 2,44 $m \times 44$ m; Abröstung auf 4–8%; Leistung: 250 bis 300 $kg/m^2/24^h$.

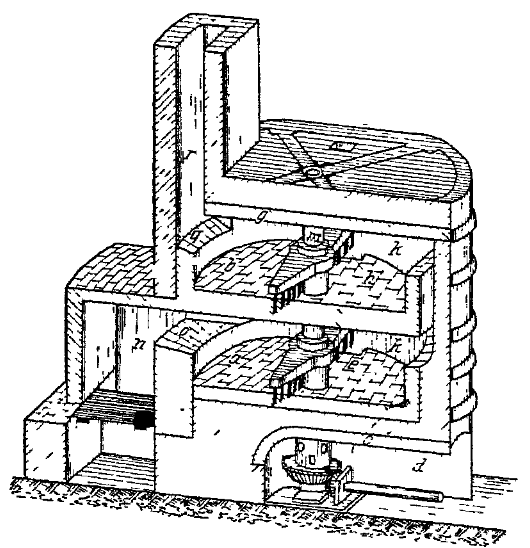


Abb. 63. Röstöfen von PARKES.

Der Ofen von PARKES. In seiner Urform wird er veranschaulicht durch Abb. 63. Der Ofen besteht aus 2 übereinanderliegenden, kreisrunden Herden *a* und *b*. In der Mitte des Ofens befindet sich eine durchgehende senkrechte Welle *m*, welche von einem Zahnradgetriebe in Bewegung gesetzt wird. An der Welle ist auf jedem der Herde ein Krählarm angebracht. Seitlich des unteren Herdes befindet sich die Feuerung *n* mit einem Kohlenrost. Die Heizgase wandern über die Feuerbrücke *o* nach dem unteren Herd und streichen von da durch einen Kanal über den oberen Herd, um schließlich durch den Fuchs *q* in den Schornstein *r* einzumünden. Das Röstgut wird auf den oberen Herd aufgegeben, fällt durch einen Schlitz auf den unteren Herd und wird von da durch die Arbeitsöffnung *k* gezogen. Die Leistung des alten PARKES-Ofens betrug nur 4–5 *t* Erz in 24^h; jedoch rühmte man ihm eine weitgehende Abröstung nach. Da sich dieser Ofen für die sulfatisierende Röstung als recht geeignet erwiesen hat, hat die MANSFELDER KUPFERSCHIEFER BAUENDE GEWERKSCHAFT in Eisleben sich angelegen sein lassen, den Ofen weiter zu entwickeln und für ihre Zwecke auszubauen. Sie benutzt ihn noch heute zum Rösten des Spursteins für den ZIERVOGEL-Prozeß. Ein jetziger Vorröstofen (ohne Feuerung, also als Schachtofen unter Nutzbarmachung der Gase zur Schwefelsäurefabrikation betrieben) leistet in 24^h 5 *t*.

Neuerdings hat man (*Metall u. Erz* **11**, 226 [1917]) einen 6etagigen Ofen gebaut, der in 24^h 22 *t* Röstmehl durchsetzt. Der Ofen wird sodann als Flammofen, u. zw. als 2etagiger Ofen für die Fertigröstung beim ZIERVOGEL-Prozeß (s. Kupfer, nasse Prozesse) zur Sulfatisierung des Silbers ebendaselbst verwendet.

b) Flammöfen mit beweglichem Herde – Telleröfen – (s. Blei, Bd. **II**, 420) werden nur für die Vorröstung von Kupfererzen für die Verblaseröstung vereinzelt in Frage kommen.

c) Röstflammöfen mit beweglicher Arbeitskammer (Trommelöfen). Zu nennen sind hier besonders die Öfen von BRÜCKNER, WHITE, HOCKING-OXLAND u. a., die in ihren Einrichtungen sehr viel Gemeinsames haben. Die Öfen sind meist für kontinuierlichen Betrieb – der BRÜCKNER-Ofen, horizontal liegend, arbeitet diskontinuierlich – eingerichtet und setzen pro Zeiteinheit eine verhältnismäßig große Menge – der BRÜCKNER-Ofen in 24^h 12 *t* – Erz durch, rösten gut ab, erfordern nur geringe Arbeitslöhne und nicht viel Brennmaterial. Daher werden sie in vielen Gegenden Nordamerikas und Australiens, wo Löhne und Brennstoff teuer sind, gern angewendet. Die Einrichtung eines solchen Ofens ist aus den umseitig stehenden Abb. 64 und 65, welche einen HOCKING-OXLAND-Ofen darstellen, ersichtlich. Die bewegliche Heizkammer *B* besteht aus einem rotierenden Zylinder, welcher gegen die

Horizontale geneigt gelagert ist. Er ist aus Schmiedeeisen gefertigt und innen mit feuerfesten Steinen ausgelegt. Vielfach ist der Zylinder im Innern noch mit einer Rippe aus feuerfestem Material versehen. Die Rippe aus feuerfesten Steinen, Abb. 65, dient zur besseren Regulierung der bewegten Erzschicht. Um den in reichlichen Mengen sich bildenden Flugstaub wenigstens teilweise aufzufangen, fallen die Röstgase durch den Fuchs *z* zunächst in eine Flugstaubkammer *f*, ehe sie zur Esse geführt werden. Das Eintragen des Erzes erfolgt durch den Beschickungstrichter *e*, das Austragen durch einen Schlitz im Zylinder und den senkrechten Kanal *h* in das Gewölbe *g*. Der Antrieb geschieht durch Zahnkranz und Zahnrad oder in sonst geeigneter Weise.

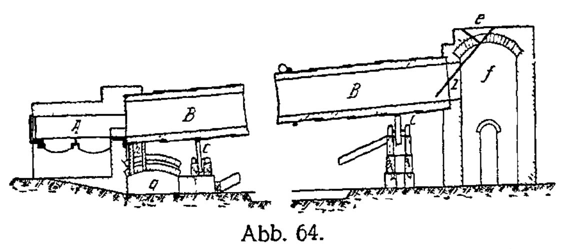




Abb. 64. Abb. 65.
Röstofen von HOCKING-OXLAND nach SCHNABEL.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER für diese Öfen: 2,4–2,6 × 5–6 *m* oder 1,22 bis 1,39 × 10–12 *m*; Abröstung auf 6–10% *S*; 6—10% Flugstaub; Leistung: 200 bis 400 *kg*/*m*²/24h.

5. Das Rösten in Gefäßöfen.

Der HERRESHOF-Ofen sowie die von ihm abgeleiteten Konstruktionen sind nur für schwefelreiche Erze (Pyrite mit 48% *S*) bestimmt, die nach vorhergehendem Anheizen des Ofens auf Rösttemperatur dann von selbst weiterbrennen und abrösten. Schwefelarmes Material kann ein selbsttätiges Weiterbrennen nicht unterhalten. Es bedarf, um auf Rösttemperatur zu bleiben, einer besonderen Wärmezuführung durch Kohlen u. dgl. Soll dabei das SO_2 nutzbar gemacht werden, so muß man den Ofen mit Muffeln ausrüsten bzw. zum Gefäßofen ausbilden, d. h.

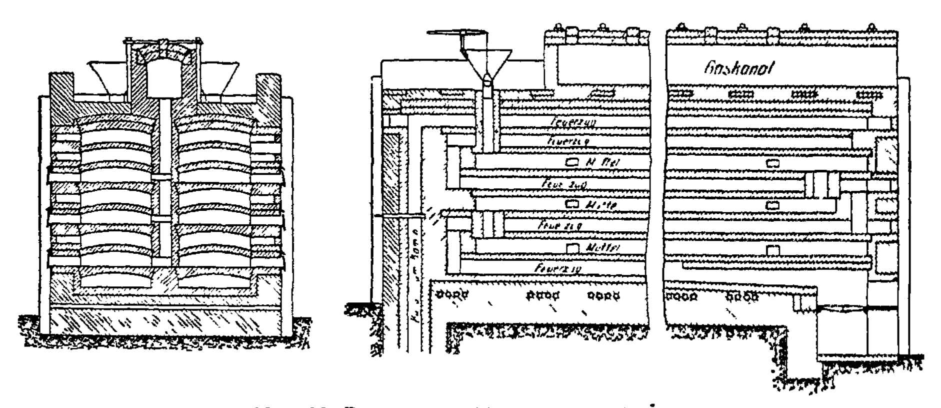


Abb. 66. RHENANIA- (HASENCLEVER-) Öfen.

Öfen mit getrennten Räumen für das Erz und für die Heizgase verwenden. Der Gefäßofen besitzt eine Feuerung, die während der ganzen Röstdauer unterhalten wird. Er hat gewöhnlich mehrere (2—3) übereinanderliegende Muffeln, zwischen welchen sich ein Feuerzug hinzieht. Die Muffeln werden auf diese Weise von den Feuergasen unten und oben umspült, Röstgase und Feuergase dabei aber vollständig getrennt abgeführt.

Der RHENANIA-Muffelofen. Am bekanntesten ist der RHENANIA- (HASENCLEVER-) Ofen geworden, der in Abb. 66 dargestellt ist. Der Ofen sollte ursprünglich nur zum Abrösten von Zinkblende dienen, wird aber auch mit Vorteil für kupferhaltiges Material verwendet (Oker). Die Einrichtung des Ofens geht aus der Zeichnung ohne weiteres hervor. Man baut zweckmäßig 2 Öfen mit der Rückenseite aneinander. Die Abführung der Röstgase ist dann beiden Öfen gemeinsam und die Wärmeausnutzung besser. Wie man aus Abb. 66 sieht, wechseln Feuerzug und Muffel miteinander ab. Die einzelnen Muffeln sind durch senkrechte Kanäle verbunden. Das Erz wird durch einen Trichter in der obersten Muffel aufgegeben und von Hand wie bei einem Fortschaufelungsofen langsam unter gleichzeitigem Rühren nach der entgegengesetzten Seite gefördert, wo es durch den senkrechten Kanal in die zweite Muffel fällt, um den ähnlichen Weg nach der untersten Muffel und der Ziehöffnung zu machen. Der Ofen setzt in 24h $3^1/_2$–4 *t* Erz bei einem Brennstoffverbrauche von 25–30% durch. Zur Bedienung sind 2 Mann pro Schicht nötig.

In analoger Weise, wie dies bei den Schachtöfen und Flammöfen angegeben worden ist, kann auch bei den Gefäßöfen die Handarbeit durch Maschinenarbeit ersetzt werden. Derartige Öfen finden namentlich bei der Röstung von Zinkerzen (s. Zink) Anwendung. Solche Öfen werden aber auch für die sulfatisierende und chlorierende Röstung von Kupfererzen in Anwendung gebracht. Sie können natürlich ebenso für die oxydierende Röstung von Kupfererzen verwendet werden.

Der Transport des Erzes kann natürlich analog wie beim SPENCE-Ofen durch Krählvorrichtungen bewirkt werden, die, von den Schmalseiten des Ofens ausgehend, sich in der Längsrichtung des Ofens bewegen. Man kann natürlich aber auch das Prinzip des MAC DOUGALL- bzw. des HERRESHOF-Ofens auf die Gefäßöfen übertragen, indem man die Muffeln kreisförmig ausbildet und in ihnen sich die Krähle um eine zentrale Welle bewegen läßt, die, durch diese angetrieben, das Durchrühren und den Transport auf den einzelnen Etagen besorgen.

Die Abb. 67 (auf S. 128) zeigt einen von der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk a. Rh. gebauten Ofen dieser Art. Er unterscheidet sich von dem durch die Abb. 60 dargestellten Ofen dadurch, daß er in seinem oberen Teil zwar als Schachtofen ausgeführt worden ist, aber in den beiden unteren Etagen einen Gefäßofen darstellt. Im Übrigen gilt die auf S. 122 gegebene Beschreibung im allgemeinen auch für die Bauausführung dieses Ofens der Firma.

Die außerordentlich starke Abnutzung der Eisenteile durch die sauren Gase hat bei der Konstruktion derartiger Gefäßöfen dazu geführt, daß man den Antrieb der Krählvorrichtung nach außen verlegte und die eisernen Krähle durch Zähne aus Schamotte ersetzte, die in das Gewölbe der einzelnen Muffeln eingesetzt werden. Die Gewölbe sind abwechselnd von oben nach unten feststehend bzw. bewegt. Nach diesem Prinzip ist der SPIRLET-Ofen (s. Zink) gebaut, der seine Hauptverwendung im Zinkhüttenbetriebe findet, aber auch in Kupferhüttenbetrieben, so z. B. auf der Okerhütte, für die Röstung von Kupfererzen und Melierterzen in Anwendung steht.

Das BALZ-Verfahren und der BALZ-Ofen. Einen weiteren Fortschritt in der Entwicklung der Gefäßöfen bedeutet der von BALZ konstruierte Ofen und das ihm patentierte Verfahren. Das Wesentliche an der ersten Erfindung von BALZ (HOFFMANN, *Metall u. Erz* 24, 413 [1927]) ist, daß er an der für die Abröstung besonders geeigneten Stelle kalte Luft in den Röstofen einbläst, während der Rest der Oxydationsluft in gleicher Weise wie bei anderen Muffelröstöfen am Austrage des gerösteten Erzes, aber vorgewärmt, eingeführt wird. Dieses Verfahren hat sich nicht nur in seiner Anwendung beim SPIRLET-Ofen für die Röstung von Zinkblende vorzüglich bewährt, sondern ist auch geeignet, die Abröstung von Kupfererzen und Melierterzen im SPIRLET-Ofen ganz erheblich zu beschleunigen, wie dies in Oker der Fall ist. Der alsdann von BALZ unter Benutzung dieses Verfahrens konstruierte Ofen ist ein Ofen, dessen erster Versuchsbetrieb ihn schon als einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiete der Röstöfen erkennen läßt. Er ist von dem Typ HERRESHOF, aber die luftgekühlten Krähle und Krählarme werden nicht von der zentralen gekühlten Hohlwelle allein, sondern auch noch außerhalb des Ofens an seiner Peripherie getragen, so daß die Arme nur kleine Dimensionen zu erhalten haben und die Muffeln des Ofens niedrig gehalten werden können, was besonders für die Zinkblenderöstung von wesentlichem Vorteile ist. Die Krählarme selbst sind aus hoch säure- und hitzebeständigem Material hergestellt. Der Ofen hat schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß er für die Zinkblenderöstung sowohl als Vorröstofen als auch als Totröstofen durch seine Leistungen alle bisherigen Ofenkonstruktionen übertrifft. Seine Verwendung

	Herd	Rost	Rostfläche zu Herdfläche	Röstquantum in 24 h t	Brennstoff in 24 h	Abröstungsgrad
PEARCE-Ofen, Ringherd	45 m^2	2 F.[1] 2 × 1,1 × 1,4 = 3,08 m^2	1 : 14,5	16	2,75 *t* Kohle	43% *S* auf 6–7% *S*
O'HARRA-ALLEN-Ofen, 2 Herde übereinander	2 × 2,75 × 27,5 = 302 m^2	10 F. 10 × 1,6 × 0,7 = 11,0 m^2	1 : 14	50	11,5 m^3 Holz	40% *S* auf 8% *S*
O'HARRA-BROWN-Ofen, Ringherd . .	innerer Durchmesser 14,3 *m*; äußerer Durchmesser 19,2 *m*; Breite 2,45 *m*; Länge 41 *m*; 100 m^2	3 F. 3 × 1,52 × 0,915 = 4,2 m^2	1 : 32	85	21,6 m^3 Holz	25% *S* auf 0,3% *S*
KELLER-Doppelofen, 2 Parallelöfen mit je 5 Herden	2×5×6,5×1,9 = 123,5 m^2	2 F. 2 × 1,3 × 0,9 = 2,35 m^2	1 : 50	45	1,25 *t* Kohle	40% *S* und 7% *S*

[1] F. = Feuerung.

als Röstofen für andere sulfidische Erze, wie Kupfererze und Melierterze, und als Röstofen für sulfatisierende und chlorierende Röstung von Erzen mit gleich günstigen Ergebnissen ist zu erwarten.

Über den Ofen von RAMÉN-BESKOW s. chlorierende Röstung S. 188.

Durchschnittszahlen sind nach SCHIFFNER für die Gefäßöfen: Muffelöfen mit geradlinigen Muffeln 2–3 Muffeln 1,5 × 10–12 *m* übereinander; Abröstung auf 3–4% *S*; Röstgase 5–7 *Vol.*-% SO_2; Brennstoff 25–30%, Leistung: 90–120 *kg*/*m*²/24 h. Mit kreisrunden Muffeln 3 Muffeln 3,9 *m*² Durchmesser; Abröstung auf 3% *S*; Röstgase 5–7 *Vol.*-% SO_2; Brennstoff 7–10%; Leistung: 140–160 *kg* Kupferstein/*m*²/24 h.

B. Windröstung. Die Windröstung, die für die Röstung von Bleierzen unter Blei, Bd. **II**, 423–431, ausführlich behandelt worden ist, wird unter entsprechender Abänderung des Verfahrens, die durch den wesentlich höheren Schwefelgehalt der Kupfererze gegenüber dem der Bleierze veranlaßt ist, auch für die Röstung von Kupfererzen verwendet. Die Ausführung des Verfahrens erfolgt sowohl in Konvertern als auch in Sintermaschinen. Als Konverter kommen die gleichen Apparate in Frage, wie sie unter Blei angegeben sind. In das in den Konverter eingefüllte Erz, das zum Teil oder vollständig vorerhitzt ist oder das in dem Konverter selbst angewärmt wird, wird von unten Luft eingeblasen, wodurch der Schwefel verbrennt, der dadurch die für den Verlauf des Prozesses nötige Wärme liefert, und die Sulfide in die Oxyde übergeführt werden. Die Windröstung im Konverter ist sehr weitgehend durch die Windröstung in Sintermaschinen verdrängt worden. Von den 4 verschiedenen Arten Sintermaschinen ist die Trommelmaschine kaum noch in Anwendung, während die geradlinige Maschine und die horizontale Tischmaschine sowie da, wo es darauf ankommt, die entstehende schweflige Säure unschädlich zu machen bzw. in Form von Schwefelsäure zu verwerten, die Tischmaschine von v. SCHLIPPENBACH in weitestgehender Weise verwendet werden.

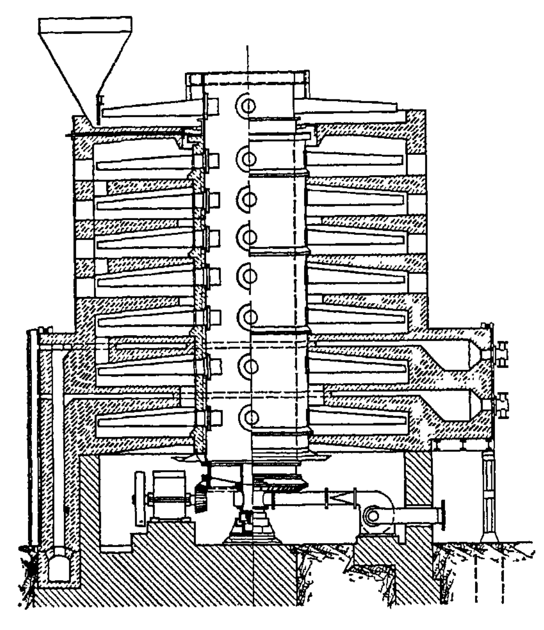


Abb. 67. Groß-Röstofen der MASCHINENBAU-A.-G. HUMBOLDT, Köln-Kalk, mit 7 Herden, von denen 2 als Muffeln ausgeführt sind.

Bei diesen Maschinen wird die auf einem beweglichen Roste aufgetragene Röstbeschickung durch einen Brenner entzündet bzw. erhitzt und Luft durch die Beschickung hindurchgesaugt (Saugeverfahren), wodurch der Schwefel abgeröstet wird. Diese Roste sind in großer Anzahl auf einem sich bewegenden Bande ohne Ende oder auf einem ringförmigen, sich dauernd in Bewegung befindlichen Tische angeordnet, wodurch erreicht wird, daß der Prozeß kontinuierlich wird. Bei dem Apparat von v. SCHLIPPENBACH werden die Röstgase, die reich an schwefliger Säure sind, also aus der eigentlichen Röstung entstammen, getrennt von den Gasen, die bei der Entzündung des Erzes und gegen Ende der Röstung entstehen, abgesaugt und der Schwefelsäurefabrik zugeführt, während die armen Gase durch hohe Essen abgeführt werden. Nähere Angaben und Abbildungen finden sich bei Blei, Bd. **II**, 428.

b) Das Verschmelzen auf Rohstein.

Das aus dem Röstprozeß gewonnene Material wird – ev. unter Zugabe von Zuschlägen – auf Rohstein verschmolzen. Wie schon erwähnt, besteht es aus einem ziemlich komplizierten Gemisch verschiedenartiger Bestandteile. Insbesondere können neben Kupfer *Ag*, *Fe*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Co* u. a. als Metalle, Oxyde, Sulfide, Antimonide, Arsenide, Sulfate, Antimoniate, Arseniate u. s. w., ferner Gangart wie Kieselsäure, Kalk, Gips, Baryt, Tonerde, Magnesia u. s. w. vorhanden sein. Das Verschmelzen der gerösteten Kupfererze bezweckt die Überführung des Kupfers und der Edelmetalle in einen Stein und die Überführung der Gangart und wertlosen Bestandteile in eine Schlacke, wobei noch als Nebenprodukt beim Vorhandensein größerer Mengen von Arsen und Antimon Speise fallen kann. Aus den oben erörterten Überlegungen muß man folgern, daß man im Interesse eines wirtschaftlichen Hüttenbetriebes den Rohstein nicht über einen gewissen Gehalt an *Cu* bis zu etwa 40–45% *Cu* anreichern soll, weil über diese Konzentration hinaus eine an Kupfer reiche Schlacke fällt und dadurch erhebliche Kupferverluste eintreten. Andererseits ist es unzweckmäßig, einen kupferarmen Stein zu erzeugen, weil dann die Menge des Steines so anwächst, daß seine Weiterverarbeitung zu viel Operationen

erfordert und dadurch zu teuer wird. Bei an Edelmetallen reichen Erzen kann es sich aber als vorteilhaft erweisen, mit dem Kupfergehalte im Stein wesentlich unter die oben angegebene Grenze herunterzugehen, um möglichst wenig Edelmetalle in den Schlacken zu führen, da diese angenähert, wenn auch nicht vollständig, dem Kupfergehalte der Schlacke proportional in die Schlacke gehen.

Um einen Stein der geforderten Zusammensetzung zu erzeugen, muß vor allem die Abröstung bis zu einem entsprechenden Schwefelgehalte getrieben werden, da ja von der in der Beschickung enthaltenen Menge Schwefel die erzeugte Steinmenge und damit auch der Kupfergehalt des Steines abhängen. Es ist daher die Abröstung der Kupfererze so weit zu treiben, daß der in dem Röstgute enthaltene Schwefel, nach Abzug des im Schachtofen als schweflige Säure zur Verflüchtigung gelangenden Schwefels, dessen Menge bei reduzierendem Schmelzen zu 20—30% des in der Schmelzbeschickung enthaltenen Schwefels anzusetzen ist, zur Erzeugung des zu erschmelzenden Steines ausreicht.

Die chemischen Vorgänge beim Rohschmelzen beruhen, wie oben angegeben, im wesentlichen auf der größeren Verwandtschaft des S zu Ag und Cu als zu anderen Metallen, wie Fe, Ni, Co u. a., und umgekehrt auf der größeren Verwandschaft des Sauerstoffs zu Fe, Zn, Pb u. s. w. als zum Cu.

Kupferoxydul und Kupferoxyd werden durch Kohlenstoff zu Metall reduziert. Das gebildete Metall entzieht vorhandenem Schwefeleisen den Schwefel unter Bildung von Kupfersulfür, das in den Stein geht. Das gebildete metallische Eisen geht zum Teil als solches in den Stein, durch dessen Schwefeleisengehalt es gelöst wird, zum Teil setzt es sich mit dem vorhandenen Eisenoxyd zu Eisenoxydul um, das durch die vorhandene Kieselsäure verschlackt wird. Kupferoxyd und Kupfersilicat setzen sich in Gegenwart von Kieselsäure und Kohlenstoff mit Schwefeleisen in Kupfersulfür unter Verschlackung des Eisens um. Kupfersulfür geht unverändert in den Stein. Kupfersulfat wird, soweit es nicht schon in der Hitze des heißen Gasstromes in der oberen Zone des Schmelzofens in Kupferoxyd und SO_3 bzw. SO_2 und O zerfallen ist, durch Kohlenstoff zu Kupfersulfür reduziert. Eisenoxyd wird durch Kohlenstoff oder durch entstehendes metallisches Eisen zu Eisenoxydul reduziert, das verschlackt wird. Eisensulfid geht, soweit es nicht durch entstandenes metallisches Kupfer oder durch oxydische Kupferverbindungen des Schwefels beraubt wird, in den Stein über. Nebenbei können auch die Kupferverbindungen aufeinander reagieren nach den beiden Gleichungen

$$Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2, \quad Cu_2S + CuSO_4 = 3\,Cu + 2\,SO_2.$$

Das gesamte Kupfer, das durch die angegebenen Reaktionen in die Form des Schwefelkupfers übergeführt ist, geht mit dem vorhandenen Schwefeleisen verbunden als $(Cu_2S)_2FeS$ in den Stein über. Sind die vorhandenen Mengen Cu_2S größer als die Menge, die der Formel entsprechen, so erhält man einen Stein von der Formel $x(Cu_2S)_2FeS + yCu_2S$, einen kupferreichen Stein; gilt das gleiche von der Menge des vorhandenen FeS, so erhält man einen Stein von der Formel $x(Cu_2S)_2FeS + yFeS$, einen kupferarmen Stein.

Die grundlegenden chemischen Vorgänge beim Verschmelzen der gerösteten Erze sind also *a)* reduzierende, *b)* schwefelnde, *c)* zerlegende, *d)* stein- und schlackenbildende. Sie können durch folgende Gleichungen zur Veranschaulichung gebracht werden.

a) Reduzierende Vorgänge: $2\,CuO + C = 2\,Cu + CO_2$; $CuO + CO = Cu + CO_2$; $2\,CuSO_4 + 3\,C = Cu_2S + SO_2 + 3\,CO_2$; $Fe_2O_3 + 3\,C = 2\,Fe + 3\,CO$; $2\,Fe_2O_3 + C = 4\,FeO + CO_2$; $CaSO_4 + 4\,C = CaS + 4\,CO$; $CaSO_4 + 2\,C = CaS + 2\,CO_2$; $CaSO_4 + 4\,CO = CaS + 4\,CO_2$; analog Bildung von BaS aus $BaSO_4$.

b) Schwefelnde Vorgänge: $2\,Cu + FeS \rightleftharpoons Cu_2S + Fe$; $4\,Cu + 3\,FeS = (Cu_2S)_2FeS + 2\,Fe$; $Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$; $2\,Cu_2O + 3\,FeS = (Cu_2S)_2FeS + 2\,FeO$; $Cu_2SiO_3 + FeS = Cu_2S + FeSiO_3$; $2\,Cu_2SiO_3 + 3\,FeS = (Cu_2S)_2FeS + 2\,FeSiO_3$; $Cu_2O + CaS = Cu_2S + CaO$; $Cu_2O + BaS = Cu_2S + BaO$.

c) Zerlegende Vorgänge: $MSO_4 = MO + SO_3(SO_2 + O)$; $CaSO_4 + SiO_2 = CaSiO_3 + SO_2 + O$; $BaSO_4 + SiO_2 = BaSiO_3 + SO_2 + O$.

d) Stein- und schlackenbildende Vorgänge: $2\,CuO + FeS + C + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$; $4\,CuO + 3\,FeS + SiO_2 + 2\,C = (Cu_2S)_2FeS + Fe_2SiO_4 + 2\,CO$.

Von den übrigen Beimengungen der Kupfererze gilt noch folgendes: Zinkoxyd wird teils zu Zink reduziert, teils wird es in die Schlacke geführt. Zinksulfid wird durch metallisches Eisen unter Bildung von Eisensulfid in Metall übergeführt. Der entstehende Zinkdampf wird beim Aufsteigen im Schachtofen durch den Kohlensäure- und Wasserdampfgehalt der Gase wieder zu Zinkoxyd oxydiert, das sich alsdann als sog. Ofengalmei (Gichtschwamm) in der Nähe der Gicht an den Ofenwandungen festsetzt und zu Verstopfungen des Ofenschachtes führt. Die Verschlackung des Zinkoxydes findet umso leichter statt, je niedriger die Schlacke siliziert ist und je eisenhaltiger sie ist. Zinkoxyd macht die Schlacke zähflüssig. Das Zinksulfat wird teils in Zinkoxyd und Schwefelsäure bzw. schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt, teils wird es zu Schwefelzink reduziert. Das Zinksulfid geht zum kleineren Teil in den Stein, zum größeren Teil in die Schlacke, deren Trennung vom Stein durch ihren Gehalt an Schwefelzink erschwert wird. Das Vorhandensein von viel Zink im Erze bedeutet

daher für das Verschmelzen der Erze keinen Vorteil, sondern einen sehr großen Nachteil, der den Ofenbetrieb sehr stört. Das Blei wird aus dem Oxyd und Sulfat zu Metall, das sich als solches abscheidet, beziehentlich zu Schwefelblei reduziert; das Schwefelblei geht in den Stein. Nickel und Kobalt gehen als Sulfide in den Stein, bei Gegenwart von Arsen und Antimon als Arsen- und Antimonmetalle in die Speise. Die Edelmetalle gehen in den Stein und zum Teil auch in die Speise.

Die antimonsauren und arsensauren Salze werden teils zu Antimon- beziehentlich Arsenmetallen reduziert, teils wird ein Teil Antimon bzw. Arsen aus ihnen verflüchtigt. Die zurückbleibenden Arsen- und Antimonmetalle gehen, wenn sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, in den Stein, andernfalls scheiden sie sich als Speise, ein Gemisch von Arsen- und Antimonmetallen u. s. w., aus.

Schwerspat und Gips werden zu Schwefelbarium beziehentlich Schwefelcalcium reduziert und wirken ähnlich wie Schwefeleisen auf die Oxyde und Silicate des Kupfers ein. Bariumoxyd und Calciumoxyd gehen in die Schlacke. Quarz und Silicate werden verschlackt.

Der Rohstein ist also das Hauptprodukt des Verschmelzens der Kupfererze im Schachtofen. Seine Zusammensetzung charakterisiert nachfolgende Analyse von Mansfelder Rohstein:

40,1 – 52,6 % *Cu*	26,3 – 15,4% *Fe*	1,9 – 6,7% *Zn*	0,02 – 0,03% *As*
0,222 – 0,269% *Ag*	0,9 – 1,2% Al_2O_3	0,2 – 0,4% *Ni*	23,4 – 25,2 % *S*
0.6 – 1,1 % *Pb*	0,4 – 0,8% *Mn*	0,1 – 0,3% *Co*	0,5 – 2,0 % wasserlösl. Alkalien.

Als zweites Hauptprodukt des Rohschmelzens fällt die Schlacke. Das Erschmelzen einer richtigen Schlacke ist von hoher Bedeutung für den ganzen Betrieb, namentlich auch in wirtschaftlichem Sinne. Die Schlacke soll vor allen Dingen arm an Kupfer und dabei billig sein (MOSTOWITSCH, Die Berechnung der Beschickung für Kupfersteinschmelzen im Schachtofen, *Metallurgie* **1912**, 559 ff.). Billig wird eine Schlacke, wenn sich die Menge der nur als Flußmittel dienenden — also erzfreien — Zuschläge auf ein Minimum beschränkt, oder noch besser, wenn die Bestandteile des Erzes selbst eine brauchbare Schlacke zu liefern imstande sind. Durch Zuschlag von Flußmitteln wird die Schlackenmenge erhöht und damit die Nutzleistung des Ofens herabgedrückt; der Metallverlust und der Aufwand an Brennmaterial werden unter sonst gleichen Umständen größer. Der Prozeß wird also teurer und das Kupferausbringen wird schlechter. Billig ist weiterhin eine Schlacke, wenn sie einen niedrigen *Schmelzp.* hat. Der *Schmelzp.* des Steines liegt in der Nähe von 1000°; bei dieser Temperatur verlaufen die Reaktionen zu seiner Bildung. Es liegt also kein Grund vor, die Temperatur im Ofen erheblich höher zu halten. Nur wenn die Schlacke schwer schmilzt, ist man zu dieser kostspieligen Steigerung der Schmelztemperatur und damit des Brennstoffaufwandes gezwungen. Gleichzeitig wird aber bei der hohen Temperatur das *Fe* zum Teil reduziert; es entstehen die sog. Ofensauen, die sich an den Wandungen oder am Boden festsetzen und den Ofen mit Einfrieren bedrohen.

Die Rohschlacke muß abgesetzt werden. Sie kann also zur Quelle großer Metallverluste werden, wenn sie nicht genügend arm ist. Eine kupferfreie Schlacke zu erschmelzen, ist unmöglich. Selbst arme Schlacken halten immer noch 0,15 bis 0,20% *Cu* (Mansfeld), in reicheren Schlacken finden sich 0,4—0,5% *Cu* und darüber. Es geht also schon bei normalem Gang in ihnen ein sehr beträchtlicher Prozentsatz an *Cu* verloren, der je nach den Verhältnissen mit 5—10% des Gesamtgehalts an Kupfer zu veranschlagen ist. Das Kupfer ist in der Schlacke teils chemisch gebunden bzw. gelöst als Silicat, Sulfid (J. H. L. VOGT[1]), und vielleicht auch als Ferrit (KOHLMEYER[2]), und teils als mechanisch eingesprengter Stein vorhanden[3]. Die chemischen Verluste sind wohl als weniger beträchtlich einzuschätzen. Beim Verschmelzen auf hochhaltigen Stein ist sicherlich die Verschlackung stärker als beim Verschmelzen auf armen Stein; basische und eisenhaltige Schlacken (VOGT) vermögen mehr Sulfid zu lösen als saure.

Über die den Eintritt des Kupfers in die Schlacken beeinflussenden Umstände, über die Verbindungsform des Kupfers innerhalb der Schlacken und über die Verminderung der Kupferverluste durch Verschlackung hat WANJUKOFF (*Metallurgie* **9**, 1 [1912]) außerordentlich interessante Unter-

[1] J. H. L. VOGT, Die Silicatschmelzlösungen. 1903, Christiania, Dybwad. — [2] KOHLMEYER, Über Calciumferrite. *Metallurgie* **1910**, 193 ff. — [3] WANJUKOFF, Untersuchungen über die beim Steinschmelzen den Eintritt des Kupfers in die Schlacke beeinflussenden Umstände, über die Verbindungsform des Kupfers innerhalb der Schlacken und über die Verminderung der Kupferverluste durch die Verschlackung. *Metallurgie* **1912**, 1 ff.

suchungen ausgeführt. Der Kupfergehalt der Schlacke hängt von den basischen Bestandteilen der Schlacke ab; mit steigendem Kieselsäuregehalte fällt der Kupfergehalt der Schlacken. Die beste Trennung von Stein und Schlacke erhält man bei der Verwendung einer Bisilicatschlacke, u. zw. bei dieser umsomehr, als ihr Kalkgehalt steigt. Die Löslichkeit des Kupfers in den Schlacken wird von der Temperatur wenig beeinflußt; am günstigsten auf die Herabsetzung des Kupfergehaltes in den Schlacken und auf die Stein- und Schlackenbildung wirkt ein Ersatz des Eisenoxyduls durch Tonerde. Es ergeben die Untersuchungen der Schlacken kein konstantes Verhältns $Cu : Ag + Au$ in den Steinen und den zugehörigen Schlacken. WANJUKOFF fand, daß das Kupfer in den Schlacken als Kupfersulfür, nicht als Kupferoxydul vorliegt. Es liegen 2 flüssige Phasen bei dem Schmelzprozesse vor, Stein und Schlacke, von denen der Stein etwas Schlacke auflöst und die Schlacke etwas Sulfid auflöst. Die Kupferverluste durch Verschlackung fallen umso geringer aus, je geringer die Affinität des Schwefels zu dem vorherrschenden Basenbestandteile ist, je weiter also die vorherrschende Base am Ende einer Reihe der Metalle, nach der Verwandschaft zum Schwefel geordnet – *Cu, Ni, CO, Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Al* – steht. Außer diesen chemischen Verlusten an Kupfer treten auch noch mechanische Verluste an ihm ein, die durch eine ungenügende mechanische Trennung von Stein und Schlacke veranlaßt werden.

Nach STEDMAN enthielt die Schlacke der Hütte in Trail:

0,010% *Cu* als Silicat	gleich	7,5%	der gesamten Menge
0,090% „ „ Cu_2S	„	67,2%	„ „ „
0,034% „ „ Stein, suspendiert	„	25,3%	„ „ „

was die gemachten Angaben belegt.

Die mechanische Trennung des flüssigen Steines von der flüssigen Schlacke erfolgt nach dem *spez. Gew.* Infolgedessen werden ein hohes *spez. Gew.* und eine hohe Viscosität der Schlacke einer vollkommenen Trennung der Schmelzprodukte entgegenstehen und sie erschweren. Das *spez Gew.* des Kupfersteins schwankt je nach dem Metallgehalt und seiner sonstigen Zusammensetzung meistens zwischen 4—5,6; bleihaltige Steine sind erheblich schwerer. Das *spez. Gew.* der entsprechenden Schlacken variiert zwischen 3 und 4; stark eisenhaltige Schlacken sind schwerer. Der Unterschied beträgt also 1—1,6. Ein solcher Unterschied ist aber auch erforderlich, da bei einer Differenz unter 1 die Trennung sehr unvollkommen wird. Der Flüssigkeitsgrad der Schlacke ist bedingt durch ihre chemische Zusammensetzung. Indessen beruht unsere derzeitige Kenntnis über die Konstitution der Schlacken nur auf Erfahrungen.

Sehr basische Schlacken (Subsilicate) sind meistens, hochsilizierte immer zähflüssig. Bei Gehalten über 40% SiO_2 nimmt die Viscosität sehr stark zu, Zusätze von *FeO, MnO, CaO* fördern die Leichtflüssigkeit; *MgO* und unter Umständen auch Al_2O_3 wirken ihr entgegen. Sehr hoch basische Schlacken haben außerdem den Nachteil, daß sie das Ofengemäuer stark angreifen und vorzeitig zerstören. Es kann als allgemeine Regel gelten, daß die Schlacke umso dünnflüssiger ist, je mehr verschiedene Basen an ihrer Zusammensetzung beteiligt sind. Es ist wohl selbstverständlich, daß man der Schlackenfrage in gerechter Würdigung ihrer wirtschaftlichen Bedeutung namentlich in den letzten Jahrzehnten ein volles Interesse entgegengebracht hat und entgegenbringen mußte. Es galt früher in gewissem Sinne als Vorschrift, beim Rohschmelzen auf angenähert Sesquisilicatschlacke (Verhältnis 2 : 3; $4\,RO \cdot 3\,SiO_2$) zuzustellen. Neuere Beobachtungen unter analytischer Kontrolle haben die Richtigkeit dieser Vorschrift bestätigt. Sie stimmen gut dahin überein, daß die Schlacken am kupferärmsten ausfallen, wenn der Gehalt an $FeO + CaO$ 50–54% beträgt, während der Kieselsäuregehalt gleich 36–40% ist. *FeO* überwiegt dabei gegenüber dem Kalk. Die restierenden 10% bestehen in Al_2O_3, *MnO, BaO, MgO, ZnO, S.* In der Voraussetzung, daß der Anteil der letzteren Basen ungefähr gleich ist, erhält man ein Verhältnis wie 12 : 9 bzw. 15 : 9. Das ist angenähert Sesquisilicat.

Während beim Verschmelzen von Bleierzen der Hüttenmann mit Rücksicht auf die große Flüchtigkeit und die leichte Verschlackbarkeit des Bleies und auf die Flüchtigkeit des Silbers an einen engbegrenzten Bereich der Schlackenzusammensetzung (s. Blei, **II**, 434) gebunden ist, ist dies bei dem Verschmelzen von Kupfererzen nicht der Fall. Das Kupfer ist nicht flüchtig und gibt infolgedessen auch nicht den Anlaß zu Silberverlusten; das Kupfer hat eine viel geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff und verschlackt daher namentlich bei dem Vorhandensein von Schwefel verhältnismäßig wenig. Dies ist aber wirtschaftlich von großem Vorteil für die Verarbeitung der Kupfererze, die ja meist mit nur verhältnismäßig wenig Kupferinhalt an die Hütte zur Verarbeitung gelangen.

Man kann den Bereich der Schlacken, die für die Verschmelzung in Betracht kommen, ziemlich weit ziehen, auf der einen Seite bis zum Subsilicat ($4\,RO \cdot SiO_2$), auf der anderen Seite bis zum Bi- ($2\,RO \cdot 2\,SiO_2$) bis Trisilicat ($2\,RO \cdot 3\,SiO_2$) herauf.

Man kann nicht immer die Beschickung auf die oben angegebene beste Silizierungsstufe einstellen, weil sonst die Menge der zuzugebenden Zuschläge zu groß ist; man hat dies aus den angegebenen Gründen auch nicht nötig.

Um an teuren Zuschlägen zu sparen, muß man bei sauren Erzen bis auf Bisilicat und darüber hinausgehen (Mansfeld); bei basischen Erzen hingegen geht man oft unter Singulosilicat herab. Die modernen Wassermantelöfen ermöglichen die Erzeugung einer Temperatur von 1300—1500°, so daß das Verhältnis zwischen Base und Säure unbeschadet der geforderten Dünnflüssigkeit in weiten Grenzen variiert werden kann, allerdings unter Mehraufwand von Brennmaterial.

Die Grenzen, in denen die Zusammensetzung von Kupferschlacken beim Schachtofenprozeß praktisch variieren, ergeben sich aus der folgenden Angabe. Sie enthalten:

25—50% SiO_2; 4,5—60% FeO; 0—35% MnO; 0—35% CaO; 0—15% MgO; 0—30% BaO; 0—17% Al_2O_3; 0—15% ZnO; 0—5% K_2O, Na_2O.

Belegt werden möge dies durch die nachfolgenden Analysen:

Oker: 25,2% SiO_2; 14,0% Al_2O_3; 4,9% $CaO + MgO$; 46,0% $FeO + MnO$; 6,4% ZnO; Sub- bis Singulosilicat.

Röros: 31,4% SiO_2; 7,9% Al_2O_3; 4% $CaO + MgO$; 55,2% $FeO + MnO$; Singulosilicat.

Altenau: 34,7% SiO_2; 4,4% Al_2O_3; 3,5% $CaO + MgO$; 50,2% $FeO + MnO$; Singulo- bis Bisilicat.

Mansfeld: 54,1% SiO_2; 10,5% Al_2O_3; 21,2% $CaO + MgO$; 10,8 $FeO + MnO$.

Über die Berechnung der Beschickung (Möllers) s. die oben angezogene Abhandlung von MOSTOWITSCH.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß die sonst wertlose und lästige Schlacke zum geschätzten Nebenprodukt werden kann, wenn ihre Zusammensetzung derart ist, daß sie eine große chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit besitzt. Man benutzt sie dann in Stücken oder granuliert als Schotter bei Wege- und Bahnbauten.



Abb. 68. Gießen von Mansfelder Kupferschlacken zu Pflastersteinen.

Bekannt ist in dieser Beziehung die Verwertung der Mansfelder Rohschlacke. Sie erstarrt bei schnellem Erkalten zu einer pechschwarzen, vollständig glasigen und amorphen Masse, die wie Glas spröde ist und leicht zersplittert. Bei langsamem Erkalten dagegen geht der amorphe Zustand in den krystallinischen über. Die Schlacke erhält ein graues Aussehen. Sie ist außerordentlich hart, fest gegen Stoß und Druck und gut wetterbeständig. Diese Eigenschaft hat man in praktischer Weise ausgenutzt, um aus der Schlacke durch Tempern Pflastersteine u. dgl. herzustellen. Die Schlacke wird aus dem Vorherd in fahrbare Töpfe abgelassen, die mit einer Stichöffnung versehen sind. Neben den Rohschmelzhütten sind alte Schlackenhalden durch Einebnen und Überdecken mit Schlackensand zu Temperplätzen eingerichtet. Die noch feuerflüssige Schlacke wird nun aus dem Topf in etwa halbmetertiefe Gruben abgelassen, die mit Schlackensand oder sonst einem schlechten Wärmeleiter ausgefüttert und mit Formblechen ausgesetzt sind, und sofort nach dem Einfließenlassen der flüssigen Schlacke mit einer fußhohen Sandmasse überdeckt werden. Nach $2^1/_2$—3 Tagen können die Steine der Grube als handelsfertige Ware entnommen werden. Diese künstlichen Pflastersteine zeichnen sich vor natürlichen Basaltsteinen und ähnlichem Material durch größere Härte und Festigkeit aus; man hat dabei außerdem den Vorteil, daß man ihnen mit Leichtigkeit jede gewünschte Form verleihen kann. Sie sind billiger als natürliche Steine und haben daher auch eine weitgehende Verbreitung gefunden. Vollkommen wasserbeständig sind sie nicht, auch zur Verwendung als Bausteine sind sie wegen ihrer Schwere schlecht geeignet.

Nachstehend seien die Analysen einiger Schlacken und der zugehörigen Rohsteine angeführt.

Mansfeld (Krughütte), Durchschnittsanalyse von 1913 (FRANKE l. c):

Rohschlacke: SiO_2 48,30%; Al_2O_3 15,90%; CaO 15,87%; MgO 7,94%; Fe 4,05%; Mn 0,29%; Cu 0,174%; Pb 0,09%; Zn 0,23%; Ni 0,031%; Co 0,021%; Kali 4,50%; S 0,14%.

Rohstein: Cu 36,6%; Ag 0,215%; Pb 0,63%; Fe 26,8%; Mn 0,73%; Zn 5,32%; Ni 0,280%; Co 0,248%; As 0,02%; S 25,6; Kali 1,72%.

Rohschlacke von Bogoslaw: SiO_2 38,0—43,0%; Al_2O_3 4,0—7,0%; CaO 8,0—18,0%; MgO 3,5—14,0%; Cu_2O 0,18—0,32%; Fe 23,15—28,29%; Mn 0,19—0,48%; S 0,03—0,20%.

Rohstein von Bogoslaw: *Cu* 27,34 bis 35,10%; *Pb* 0,005 bis 0,01%; *Fe* 32,20 bis 39,89%; *Ni*, *Co* 0,1%; *As*, *Sb* 0,003%.

Rohschlacke von Oker

	I	II
SiO_2	19,00%	25,24%
Al_2O_3	12,10%	14,00%
CaO	6,84%	4,86%
Cu_2O	.	0,3–0,6%
FeO	37,70%	45,96%
ZnO	11,90%	6,40%
BaS	9,56%	9,00%

Rohstein von Oker

	I	II
Cu	16,81%	41,36%
Ag	.	.
Pb	5,09%	3,87%
Fe	30,53%	25,54%
Zn	16,35%	4,82%
S	16,38%	21,76%

Als drittes Produkt des Schmelzprozesses fällt, falls die erforderliche Bedingung hierzu, das Vorhandensein größerer Mengen von Arsen und Antimon in der dem Schmelzen vorgelaufenen Beschickung, gegeben ist, Speise.

Die Speise ist ebenso wie Stein und Schlacke keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch, das neben Arseniden und Antimoniden Metalle, Metallegierungen u. s. w. sowie auch unter Umständen Sulfide enthält. Sie bereitet, da sie neben noch zu gewinnenden Metallen, wie Nickel, Kobalt, Kupfer und Blei, auch Edelmetalle, namentlich Gold und Platin, enthält, bei ihrer Verarbeitung auf diese große Schwierigkeiten. Man sieht daher den Fall von Speisen beim Verschmelzen der Kupfererze sehr ungern und sucht ihm durch eine möglichst weitgehende Entfernung von Arsen und Antimon beim Rösten der Erze entgegenzuarbeiten. Die Zusammensetzung dieses Produktes soll durch die nachfolgenden Analysen von Speisen aus dem Kupferhüttenbetriebe charakterisiert werden.

Kupferspeisen.

	Oker		Mansfeld
	I reich	II arm	
	in Prozenten		
Cu	51,7	25,8	10,7
Ag	0,175	0,085	0,006
Pb	35,2	16,7	3,8
Bi	1,6	–	–
As	2,7	11,0	–
Sb	3,3	13,5	–
Fe	1,6	22,7	–
Co	0,2	1,1	9,6
Ni	0,3	1,6	16,8
Zn	1,8	3,3	
S	1,4	4,1	

Als weitere (Neben-) Produkte fallen beim Rohschmelzen Flugstaube, Gichtgase, Ofensauen, metallisches Kupfer.

Die Mengen der fallenden Flugstaube sind weit erheblicher, als man im allgemeinen annimmt. So haben beispielsweise umfangreiche Messungen der Mansfeldschen Gewerkschaft – besonders im Jahre 1910 – ergeben, daß die auf trockenem und nassem Wege zurückgewinnbaren Mengen Flugstaub im Mittel 2,7% vom Gewicht der verschmolzenen Minern betrugen und im Jahre reichlich 23 000 *t* ausmachten. Die Metallführung der Flugstaube steht derjenigen der Minern nicht nach. Es läßt sich also leicht nachrechnen, daß die Flugstaube einen großen Geldwert darstellen. Mögen auch bei Hüttenwerken, die mit geringen Pressungen arbeiten, die Flugstaubmengen geringer ausfallen, so sind sie doch jedenfalls immer noch hoch genug, um auf ihre Wiedergewinnung bedacht zu sein und die geeigneten Vorrichtungen dafür zu treffen. Siehe Blei, Bd. **II**, 461–468; Schnabel, Allgemeine Hüttenkunde, 1903; Saeger-Günther, Die Hygiene der Hüttenleute, 1913.

Die Verarbeitungsweise richtet sich ganz nach ihrer Zusammensetzung. Sie kann auf nassem und trockenem Wege erfolgen. Im ersten Falle behandelt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Kupfer, Zink u. s. w. in Lösung gehen, während das Blei im Rückstande verbleibt. Die gereinigte Zinksulfatlauge kann entweder auf Zinkvitriol durch Krystallisation oder auf metallisches Zink durch Elektrolyse zugute gemacht werden. Den Flugstaub kann man auch auf trockenem Wege durch Zuschlagen des brikettierten Materials beim Erzschmelzen oder durch getrenntes Verschmelzen desselben unter Zusatz von geeigneten Zuschlägen im Schacht- oder Flammofen verarbeiten. In Mansfeld erhielt man im letzteren Falle

z. B. einen Flugstaubrohstein, der für sich weiter verarbeitet wurde, von folgender Zusammensetzung:

27,0% *Cu*; 0,082% *Ag*; 11,7% *Pb*; 28,2% *Fe*; 0,3% *Mn*; 4,8% *Zn*; 0,4% *Ni*; 0,3% *Co*; 0,2% *As*; 24,0% *S*; 0,7% Wasserlosliches.

In jüngster Zeit hat man einen neuen Weg in Mansfeld eingeschlagen. Man gewinnt bei der Verarbeitung des nur 1% *Zn* und 0,4% *Pb* enthaltenden Erzes in den Naßreinigern der Schmelzanlage einen Flugstaub mit 22,7% *Zn* und 20,6% *Pb*. Von den dem Erzschmelzen vorgelaufenen Zink- bzw. Bleimengen gehen 35% des Zinks und 74% des Bleies in diesen Flugstaub, der neben diesen beiden Metallen noch 0,04% Silber, geringe Mengen Kupfer und Eisen sowie 16% *S* und 10% Kieselsäure enthält. Der Flugstaubschlamm wird von Öl und Wasser befreit, auf Sinterapparaten agglomeriert und mit eisenhaltigen Zuschlägen im Schachtofen auf Werkblei verschmolzen. Die erhaltene Schlacke enthält 16 bis 22% *Zn* und 1—2% *Pb*. Diese Schlacke wird gemeinsam mit alten Schlacken ähnlicher Art aus früheren Jahren in einer Wälzanlage entzinkt und entbleit. Wälzverfahren von JOHANNSEN und FRIEDR. KRUPP, GRUSONWERK, s. Blei, Bd. **II**, 450, und Zink, sowie JOHANNSEN, *Metall u. Erz* **24**, 249 [1927] und **24**, 425 [1927]; R. HOFFMANN, Transact. Am. Inst. o. Min. Eng. **76**, 537 [1928]; *Mining and Metallurgy* **9**, 81 [1928]; *Metall u. Erz* **26**, 4 [1929] und *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.*, August [1930]; BARTH, *Metall u. Erz* **26**, 561 [1929] und *Ztschr. angew. Chem.* **43**, 247 [1913] sowie Bericht über die I. Wälzbesprechung, *Metall u. Erz* **27**, 25 [1930]. Der Koksverbrauch beträgt etwa 35%, der Ölverbrauch 1,1 *kg* auf die *t* Schlacke. Die Rückstände enthalten im Mittel 2,4% *Zn*, so daß der Zinkverlust in ihnen etwa 11% beträgt. Da noch 4% nicht nachweisliche Verluste an Zink entstehen, so beträgt das Zinkausbringen im Zinkoxyd 85,4%. Das Oxyd enthält 65—68% *Zn* und 7—9% *Pb*.

Es besteht die Absicht, diesen Prozeß in der Weise zu verbessern, daß man den Flugstaub der Kupferschachtöfen direkt im Wälzofen in oxydierender Atmosphäre auf einen hochwertigen Bleistaub, der auf Werkblei in ähnlicher Weise wie in Mechernich (s. Blei, Bd. **II**, 450) verschmolzen wird, und zinkhaltige Rückstände verarbeitet, die in der oben angegebenen Weise durch Wälzen auf Zinkoxyd verwertet werden sollen (*Metall u. Erz* **26**, 561 [1929]).

Die Gichtgase bestehen aus einem Gemisch von CO, CO_2, O, N, SO_2 u. s. w. Der quantitative Gehalt an diesen Gasen variiert je nach der Führung des Schmelzbetriebs. Meistens gehen die Gase ungenützt ins Freie, oder ihr Wärmeinhalt wird in ganz primitiver Weise verwertet; mitunter jedoch sind sie so reich an Kohlenoxyd, daß sie als Heizgas, unter Umständen sogar als Kraftgas Verwendung finden können. Ein Beispiel dafür bietet Mansfeld. Die Mansfelder Gase halten 18,5 bis 22 *Vol.-%* Kohlenoxyd, ihr Heizwert ist entsprechend 582—671 *Kcal./m*³. Die Menge der Gase, welche von den Schachtöfen der Krughütte und der Kochhütte erzeugt werden, beträgt beinahe 130000 *m*³ in der Stunde, d. s. etwa 80 Million. *Kcal.* Die Gase müssen natürlich vor ihrem Eintritt in die Gasmotoren in sorgfältigster Weise von mitgerissenem Flugstaub befreit werden. Da diese Reinigung s. Z. auf Krughütte Schwierigkeiten bereitete, hat man den Versuch, die Gase für den Betrieb von Gichtgasmaschinen zu verwenden, wieder aufgegeben, und man benutzt jetzt die Gichtgase als Heizgase für Kesselanlagen, deren Dampf zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet wird.

Die Ofensauen bestehen hauptsächlich aus Roheisen, bilden aber im übrigen gewissermaßen eine Sammelstelle für alle anderen Metalle, die — oft nur in Spuren — in der Beschickung vorhanden sind. Ihr Metallwert ist gering, ihre Weiterverarbeitung mit Schwierigkeiten verbunden.

Eisensau von MANSFELD: 3,8—6,5% *Cu*, 0,001—0,006% *Ag*, 1,8—3,2% *Ni*, 2,6—4,8% *Co*, 64,2—77,4% *Fe*, 4,5—16,3% *Mo*, 0,05% *As*, 2,5% *P*, 1,3% *S*, 0,7% *Si*, 0,8% *C*, Spuren *Zn*, *Al*, *Cu*, *Mg*.

Rohkupfer kann sich beim Rohschmelzen ausscheiden, wenn die Beschickung schwefelarm ist. Das Kupfer ist dann sehr unrein. Es wird beim Raffinieren zugeschlagen oder, wenn es edelmetallhaltig ist, auch für sich der Elektrolyse unterworfen.

Der Schachtofen. Für den Schachtofen eignen sich nur stückige Erze; feinkörnige Erze beeinträchtigen die Windführung, erzeugen Verstopfungen im Ofeninnern und werden außerdem leicht durch den eingeblasenen Wind mit fortgerissen. Sie verlassen unverwertet den Ofen und vergrößern lästigerweise nur die Menge des Flugstaubs. Schliche sind aus diesen Gründen noch weit schwieriger im Schachtofen zu verarbeiten. Man hat sich vielfach damit geholfen, sie gemengt mit Flugstaub u. dgl. zu brikettieren. Einen vollen Erfolg hat man aber nicht erzielt. Für derartiges Material ist der Flammofen oder elektrische Ofen am Platz. Es werden dementsprechend feinkörnige und schlichförmige Erze heute dem Flammofenprozeß zugeführt (s. u.). Der elektrische Ofen hat sich trotz verschiedener Vorzüge bis heute im allgemeinen noch nicht einbürgern können.

Der Schachtofen bietet den Vorteil des kontinuierlichen Betriebs, verbunden mit einer Ausnutzung des Brennstoffs, wie sie von anderen Ofengattungen nicht erreicht wird. Als Heiz- und Reduktionsmaterial dient Koks, nur in seltenen Fällen noch Holzkohle. Die Form, Einrichtung und Größe des Schachtofens richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit der Erze und nach seiner Leistung in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Namentlich das letztere Moment ist Grund und Ursache einer tiefgreifenden Umgestaltung des Schachtofens und seines Betriebs in den letzten Jahrzehnten geworden.

Der Schachtofen bestand ursprünglich aus einem gemauerten Schacht, der oben für die Begichtung und den Abzug der Gichtgase offen war und unten 2 Austragöffnungen für Stein und Schlacke besaß. Der Schacht war im Anfang quadratisch bzw. trapezförmig. Dann ging man zum Baue runder einerseits und rechteckiger Öfen andererseits über, von denen heute die letztere Art allgemein gebräuchlich ist, während Rundöfen heute im Kupferhüttenbetriebe im wesentlichen nur zur Verarbeitung von Zwischenprodukten Verwendung finden. Vereinzelt sind auch Öfen mit abgerundeten Ecken, mit ellipsenförmigem Querschnitte, gebaut worden. Die Ofenwandung bestand früher innen aus feuerfestem Material, dem Kernschacht, das außen mit einer dicken Mauer aus gewöhnlichem Ziegelwerk (dem Rauhgemäuer) umkleidet war, um Wärmeverluste durch Ausstrahlung zu vermeiden. Da meist nur kleine Produktionen zu bewältigen waren, so wurden die Öfen auch nur in kleinen Dimensionen ausgeführt. Das Rauhgemäuer erfüllte seine Aufgabe als Wärmeschutz in bester Weise, wurde damit aber auch gleichzeitig die Veranlassung einer frühzeitigen Zerstörung der feuerfesten Wand im Ofeninnern. An die Stelle des Warmhaltens des Kernschachtes trat das Bestreben, diese Wand zu kühlen, um sie besser vor dem Angriff der geschmolzenen Massen zu schützen. Das Rauhgemäuer wurde erst zum Teil und dann in immer ausgedehnterem Maße durch eine eiserne Ummantelung ersetzt, die dem Ofen den nötigen Halt verlieh und gleichzeitig auf das feuerfeste Material abkühlend wirkte. In dem heißesten Teil des Ofens, der Schmelzzone, schützte auch diese Abkühlung noch nicht vor starker Zerstörung, bis man in dieser Zone den Ofenmantel aus gekühltem Metalle herstellte. Man verwendete dazu mit Wasser gekühlte Kästen, die ringförmig fest aneinandergefügt wurden. Die Kästen sind vollständig geschlossen und nur mit je einer Öffnung zum Ein- und Austritt des Kühlwassers versehen. An diese Öffnungen sind die Wasserröhren angeschlossen. Es wird also jeder Kasten für sich in regulierbarer Weise gespeist. Die Kästen werden aus Guß- oder Schmiedeeisen hergestellt, in neuester Zeit auch aus Kupfer. Schmiedeeisen ist dem Gußeisen vorzuziehen. Die Kästen aus Gußeisen werden, um ihnen größere Festigkeit zu verleihen, durch innere Quer- oder Längswände versteift und in mehrere Abteilungen zerlegt. Am haltbarsten sollen kupferne Kästen sein, so daß sie sich trotz des viel höheren

Preises für den Betrieb am billigsten stellen. Bei den großen Öfen der Neuzeit ist man dann noch einen Schritt weitergegangen und hat über die Schmelzzone hinaus bis nahe der Gicht noch eine oder mehrere Reihen derartiger Kühlkästen übereinander angebracht. Das Mauerwerk ist bei diesen Öfen, Wassermantelöfen, Water-jackets-Öfen, so gut wie ganz im Wegfall gekommen.

Der Wassermantelofen verbraucht dem steinernen Ofen gegenüber mehr Koks, etwa 0,5—2%, bezogen auf das Gewicht der Beschickung; dieser Nachteil wird aber durch eine Anzahl großer Vorzüge reichlich aufgewogen: die Leistung des Wassermantelofens ist unvergleichlich größer; erst durch ihn ist eine Massenproduktion ermöglicht worden. Der Ofen kann in sehr kurzer Zeit erbaut und in Betrieb gesetzt werden. Der Betrieb gestaltet sich gegen früher wesentlich einfacher; Reparaturen sind selten und können schnell und leicht, meist ohne Betriebsstörung, ausgeführt werden. Die ausgedehnte Kühlung der Ofenwandungen gestattet eine weitgehende Erhöhung der Innentemperatur, ohne eine Zerstörung oder Beschädigung des Ofens befürchten zu müssen. In modernen Wassermantelöfen werden Temperaturen bis zu 1500° mit Leichtigkeit erzielt, in den meisten Fällen genügen 1300°. Die Pressung des in der Schmelzzone durch Düsen eingeblasenen Windes wechselt je nach der zu erzeugenden Temperatur und Höhe des Ofens zwischen 20—110 *mm* Quecksilber. Hohe Pressungen sind nur bei eisenarmen Erzen (Mansfeld) zulässig, da sonst Eisen reduziert und ausgeschieden wird. Eine Erwärmung des Gebläsewindes ist nur versuchsweise in Anwendung gelangt. Die Erzeugung der Preßluft erfolgt meist durch Kapselgebläse (Roots blower); sie wird dem Ofen durch eiserne Röhren, die vorn in einer Düse enden, zugeführt. Bei den gemauerten Öfen ohne wassergekühlte Schmelzzone ist zum Schutz der Düse in das Mauerwerk eine doppelwandige konische Röhre — die Form — eingebaut, die durch Wasser gekühlt wird. In Anlehnung an das Wort Form spricht man von einer Formebene des Ofens, das ist die Zone, in der der Wind eingeblasen wird, in der also die Hauptverbrennung des Koks und dementsprechend die größte Wärmeentwicklung stattfindet, die Schmelzzone. Bei den Öfen mit Wasserkühlung ist die Windzuführung in den Kühlkasten eingebaut.

Die Schmelzleistung eines Ofens hängt von der Größe des Querschnitts in der Formebene ab. Damit aber die Preßluft in die Mitte der Formebene gelangen kann, darf ihr Radius ein gewisses Maß nicht überschreiten; d. h. die Schmelzleistung des runden Ofens ist eng begrenzt. Bei sehr hohen Pressungen (90—110 *mm* Quecksilber) ist das Maximum des Durchmessers 1,0—1,8 *m* (Mansfeld); gewöhnlich beträgt er 1,1—1,3 *m*. Die Mansfeldschen Öfen mit einem Querschnitt in der Düsenebene von 2,0—2,5 m^2 verarbeiten in 24^h durchschnittlich 150—160 *t* Beschickung.

Bei einem rechteckigen Querschnitt darf nur die kurze Seite des Rechtecks die oben angegebene Maximaldimension nicht überschreiten; für die lange Seite besteht in dieser Beziehung keine Einschränkung, da ja die Anzahl der Düsen beliebig groß gewählt werden kann. Als größte Wassermantelöfen galten lange Jahre die auf den Werken der ANACONDA COPPER MINING COMPANY in Nordamerika in Betrieb stehenden. Der Querschnitt dieser Öfen in der Düsenebene beträgt 1,4 · 15,5 = 21,7 m^2. Jeder Ofen hat 88 Windformen, die sich auf die breiten Seiten verteilen. Die Entfernung von Mitte zu Mitte Düse beträgt 355 *mm*. Inzwischen ist man jedoch noch weiter gegangen und hat Öfen von 26,5 *m* Länge und 2,13 *m* Breite errichtet; die größte Neigung aber soll für eine Länge von 12,2 *m* und eine Breite von 1,22 *m* herrschen. Ein solcher Ofen setzt in 24^h 1000 *t* durch (NUGEL, *Metallurgie* **1916**, 28 ff.).

Die größten Wassermantelöfen auf dem europäischen Kontinente hat die Firma FRIEDR. KRUPP, GRUSONWERK, Magdeburg, für die MANSFELDER KUPFERSCHIEFERBAUENDE GEWERKSCHAFT zu Eisleben erbaut (s. S. 139).

Die Ofenwände steigen von der Formebene nach der Gicht zu entweder senkrecht empor oder divergieren etwas, wodurch der Querschnitt eine Vergrößerung erfährt. Die Höhe des Kupferschachtofens, gerechnet von der Ofensohle bis zur Gicht, schwankt zwischen 2 *m* (Krummofen) bis 9 *m*; die gebräuchlichste Höhe ist 5—6 *m*. Je höher der Ofen ist, desto besser ist die Wärmeausnutzung, desto geringer sind die Metallverluste, desto höher aber auch der Kraftbedarf für die Windpressung und desto größer die Gefahr der Reduktion von Eisen und der Bildung von Ofensauen. Sehr hohe Öfen sind für eisenarme, kieselsäurereiche Erze am Platz (Mansfeld); für zinkreiche sowie für eisenreiche Erze dagegen sind sie nicht geeignet.

Die Begichtung, d. h. die Einführung der Erze und Zuschläge erfolgt am oberen Ende des Ofens, der Gicht. Bei den kleineren Öfen wird von Hand in die offene Gicht beschickt, während bei größeren Öfen die Beschickung durch Eisenbahnzüge mit Kippwagen und in neuester Zeit auch automatisch durch Schrägaufzüge mit entsprechenden Beschickungsvorrichtungen wie beim Eisenhochofen erfolgt.

Bei kleineren Öfen benutzt man die einfachen Einrichtungen für das Beschicken der Öfen und die Abführung der Abgase, wie sie bei Bleischachtöfen verwendet werden (s. Blei, Bd. **II**, 440, 441). Da, wo man die Gicht wegen der gesundheitsschädigenden Eigenschaften der Gichtgase abschließen muß, um das Austreten von Gasen an der Gicht und damit eine Schädigung der Gesundheit der Arbeiter zu verhindern, verwendet man die bewährten Gichtverschlüsse, wie den PARRYschen Trichter und die LANGENsche Glocke (s. Eisen, Bd. **IV**, 239). Bei den neuen großen Öfen der MANSFELD A. G., deren Abgase sehr reich an Kohlenoxyd sind, hat man den von MÜNKER erfundenen Gichtverschluß (Abb. 69) zur Einführung gebracht. *D. R. P.* 407506, *Metall u. Erz* **22**, 288 [1925].

Da die Gase des Schachtofens bei hohem Druck stets an den auf den 4 Türseiten vorhandenen Fugen herausdrängen und die Bedienungsmannschaften belästigen, hat man, um dies zu verhindern,

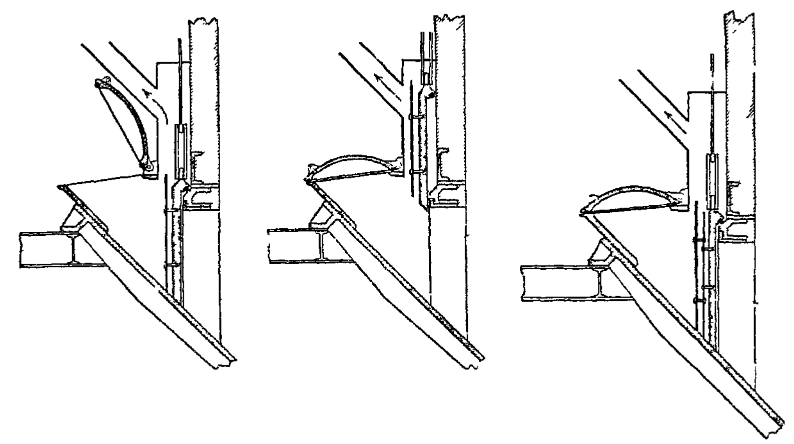


Abb. 69. Gichtverschluß von MÜNKER und der MANSFELD A. G.
G Gichtverschluß; *T* Türöffnung.

vor das Tor in geringem Abstande ein mit diesem fest verbundenes Eisenblech vorgesetzt und damit eine Zelle gebildet, die an eine Saugvorrichtung angeschlossen ist. Das Gas, das sich durch die Torfugen durchdrückt, wird in der engen Zelle gefangen, erleidet einen starken Druckabfall und kann mit Leichtigkeit ins Freie abgesaugt werden. Zur Erhöhung dieser Wirkung können mehrere derartige durch Blechwände gebildete Zellen lamellenartig hintereinander angeordnet werden.

Was die Ofenzustellung anbelangt, so werden bei der Kupfererzschmelzerei alle 3 in der Praxis in Anwendung stehenden Zustellungsarten verwendet. Nach der Art des verwendeten Herdes unterscheidet man die Tiegelofenzustellung, die Spurofenzustellung und die Sumpfofenzustellung. Bei der Tiegelofenzustellung werden die geschmolzenen Massen in einem Tiegel innerhalb des Ofens angesammelt; bei der Spurofenzustellung werden sie sofort aus dem Ofen herausgeführt und außerhalb des Ofens im Spurtiegel angesammelt, und bei der Sumpfofenzustellung werden sie zum Teil innerhalb, zum Teil außerhalb des Ofens im sog. Sumpf angesammelt.

Die Tiegelofenzustellung hat den Vorteil guter Wärmeausnutzung der Schmelzzone und besserer Trennung der verschiedenen Schmelzprodukte voneinander, dagegen den Nachteil, daß Ansätze im Tiegel sich nicht oder nur sehr schwer entfernen lassen; sie findet namentlich bei der Verschmelzung von Bleierzen Anwendung (s. Blei, Bd. **II**, 438). Die Spurofenzustellung hat den Vorteil, daß die Bildung von Ansätzen im unteren Teil des Ofens so gut wie ganz vermieden wird. Sie hat aber den Nachteil, daß die Trennung der geschmolzenen Produkte, namentlich bei kleiner Menge derselben, nicht so gut ist wie bei der Tiegelofenzustellung. Bei den großen Öfen der Kupferhütten mit erheblichen Durchsetzquanten ist die in den Schmelzprodukten enthaltene Wärmemenge so groß, daß die Separation der Produkte auch im vorgelegten Vorherde mit günstigen Ergebnissen durchgeführt werden kann. Die Spurofenzustellung findet bei Materialien, die leicht zu Ausscheidungen

und Bildung von Ansätzen Anlaß geben, wie dies bei der Verschmelzung von Kupfer- und Zinnerzen der Fall ist, Anwendung. Die Sumpfofenzustellung hat die Nachteile sowohl der Tiegelofen- wie auch der Spurofenzustellung, aber beide in geringerem Maße. Sie ist unwirtschaftlich wegen der schlechten Wärmeausnutzung und wird daher nur bei der Verarbeitung zinkreicher Blei- und Kupfererze verwendet.

Die Spurofenzustellung ist für die Schmelzerei von Kupfererzen heute die allgemein gebräuchliche Zustellung. Den Boden des Ofens bildet eine etwas geneigte Ebene, von welcher die geschmolzenen Massen ständig durch eine Öffnung im Mauerwerk (das Auge) in den vor dem Ofen befindlichen Vorherd abfließen. Im Vorherd findet erst die Trennung zwischen Stein und Schlacke statt. Natürlich muß dafür gesorgt werden, daß dazu die Temperatur genügend hoch ist. Die Schlacke läuft aus dem Vorherd oben über eine Rinne kontinuierlich ab, der Stein wird periodisch abgestochen. Der Vorherd besteht meist aus einem eisernen Kasten, der mit Gestübbe ausgestampft oder mit feuerfesten Steinen ausgemauert ist. Er ist entweder fest oder fahrbar angeordnet. Die fahrbaren Vorherde haben neuerdings

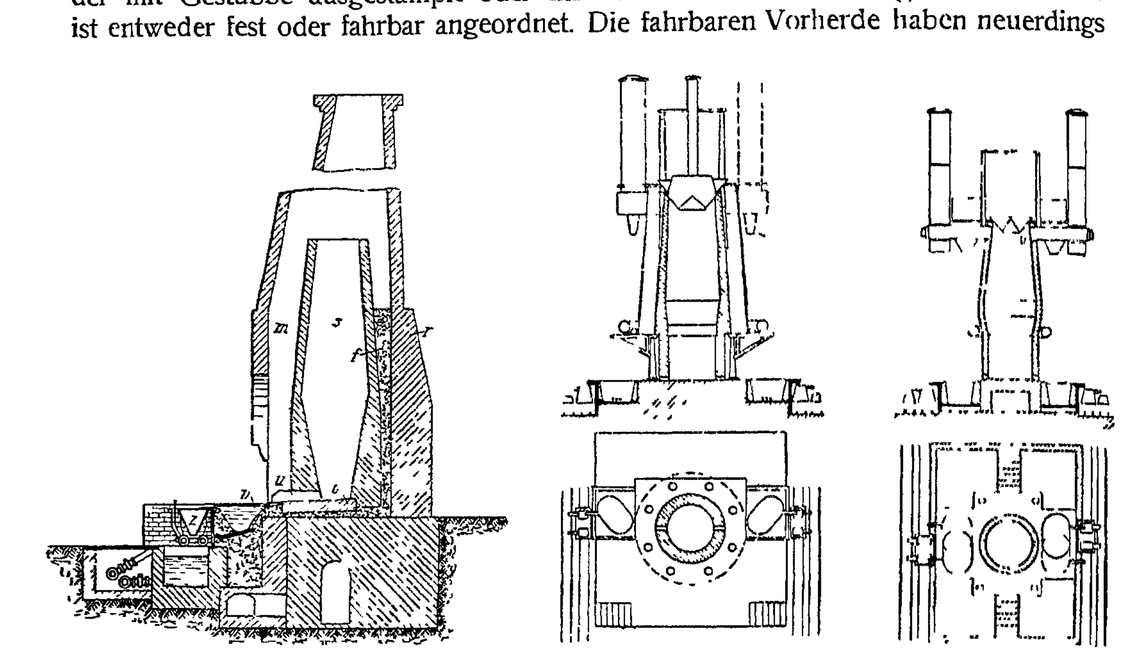


Abb. 70. Alter Mansfelder Schachtofen.

Abb. 71 und 72 Schachtöfen der Krug- und Kochhütte.

namentlich in Amerika viel Anhänger gefunden. Sie bieten den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß der Ofenbetrieb vollkommen unabhängig von einer etwaigen Reparatur des Vorherdes wird. Die Spurofenzustellung verträgt auch eisenreiche Erze, da im Innern des Ofens Eisensauen kaum entstehen können, ihrer Bildung aber in dem leicht zugänglichen Vorherd sehr leicht entgegengetreten werden kann oder sie, nach Auswechslung des durch Ausscheidung von Eisen unbrauchbar gewordenen Vorherdes durch einen neuen Vorherd, aus dem gebrauchten Vorherde nach Erkalten der Massen entfernt werden können.

Die Zustellung als Sumpfofen bei der Kupfererzschmelzerei findet man nur noch selten, wo es sich um sehr schwierige, zinkreiche, eisenreiche Erze handelt (Oker a. Harz, wo sie indessen auch immer mehr verlassen wird), deren Neigung zur Bildung von Ansätzen u. dgl. eine Zugängigkeit der unteren Ofenteile zweckmäßig erscheinen läßt. Überdies ist sie weder in wirtschaftlicher noch in hygienischer Hinsicht zu empfehlen. Auch die Tiegelofenzustellung findet bei der Verschmelzung von Kupfererzen auf Rohstein immer weniger Anwendung; sie kommt nur für das Verschmelzen von eisenarmen Erzen (Mansfeld) in Frage und ist auch hier mit Vorteil durch die Spurofenzustellung ersetzt worden.

Einen älteren Mansfelder Ofen, ganz aus Stein errichtet, beschreibt SCHNABEL (l. c.). Des historischen Interesses halber sei er hier kurz in Wort und Bild (Abb. 70) wiedergegeben. Die Öfen dieser Art hatten eine angenäherte Höhe von 6 *m* und wurden als sog. Großöfen bezeichnet. Sie waren als Spuröfen mit doppeltem Auge zugestellt und besaßen 2–3 Formen (in der Abbildung nicht zu sehen). Der Ofen bestand aus dem inneren Schacht *s*, umrahmt von einer feuerfesten Wand;

r ist das Rauhgemäuer, das von der feuerfesten Wand durch die Füllung *f* (Wärmeschutz) getrennt ist, *o* ist der Solstein und *u* der Augenstein, welcher die beiden voneinander trennt, *v* ist eine Art Vorherd. Die Dämpfe aus den geschmolzenen Massen entweichen durch den Rauchfang *m*. Die Schlacke fließt über den Vorherd in den fahrbaren Schlackentopf *z*. Der Stein wurde granuliert und im GERSTENHÖFER-Ofen abgeröstet.

Die an die Stelle der Großöfen getretenen Mansfelder Rundöfen sind in den Abb. 71 und 72 dargestellt. Sie zeigen noch die alte Bauart mit Innenmantel aus feuerfestem Material und Rauhgemäuer. Der Gebläsewind wird durch 6 kupferne Formen eingeführt, die mit Wasser gekühlt sind. Bei den Öfen auf Krughütte ist der Durchmesser in der Formebene gleich 1,88 *m*, entsprechend einem Querschnitt von reichlich 2,7 m^2. Die Öfen waren früher als Tiegelöfen zugestellt, sind aber zu Spuröfen umgebaut worden. Sie besitzen 2 Vorherde, wodurch der eigentliche Ofen von Reparaturen am Vorherd ganz unabhängig wird. Der Vorherd besteht aus einem eisernen Kasten, der mit Gestübbe ausgeschlagen ist. Die Schlacke fließt kontinuierlich über eine Tritt des Vorherdes in ein eisernes Zwischengefäß, um mechanisch mitgerissenem Stein Gelegenheit zum Absitzen zu geben, und von da in den fahrbaren Schlackentopf. Der Stein wird periodisch abgestochen, in einem eisernen Bett aufgefangen, nach dem Erkalten zerschlagen und abtransportiert. Die Gicht ist bei den Öfen auf Krughütte durch eine verbesserte Konstruktion des PARRYschen Trichters abgeschlossen. Die Gichtgase entweichen seitlich. Auf ihre Abführungsröhren ist rechts und links je ein eiserner Schornstein aufgesetzt, dessen obere Öffnung für gewöhnlich durch eine eiserne Klappe geschlossen gehalten wird. Nur während des Begichtens werden die Klappen aufgezogen, um den Gichtgasen einen leichten Abzug zu verschaffen, so daß die Arbeiter unbelästigt bleiben. Die Leistung der Schachtöfen betrug bei einer Pressung von 100–120 *mm Hg* im Mittel 195 *t* Minern pro 24^h. Der Koksverbrauch war dabei knapp 20%, bezogen auf das Gewicht der verschmolzenen Minern.

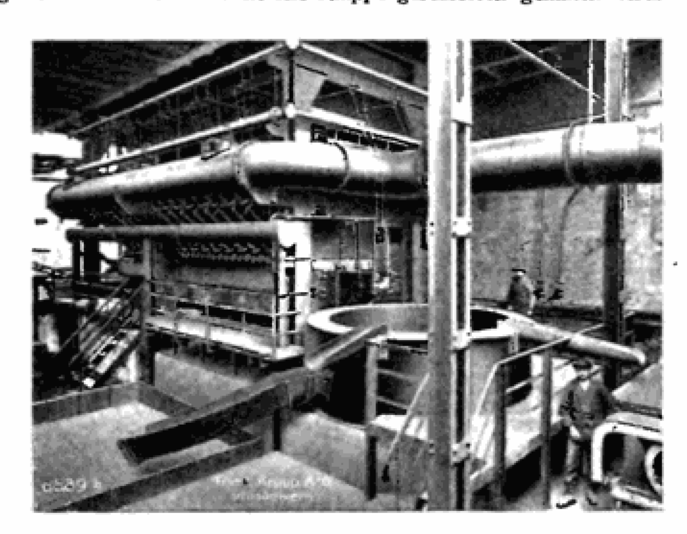


Abb. 73. Wassermantelofen der „MANSFELD" A. G., Krughütte, erbaut von FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.

Die 3 neuen von FRIEDRICH KRUPP A. G., GRUSONWERK, erbauten Öfen der Krughütte haben folgende Abmessungen: Querschnitt des Ofens in Düsenebene: 14,0 m^2; Ofensohle: 9,5 $m \times 1,2 m$; Ofenhöhe Hüttensohle bis Beschickungstür: 7,5 *m*; Ofenhöhe Hüttensohle bis Düsenmitte: 1,2 *m*; Durchmesser der Düsen: 120 *mm*; Anzahl der Düsen: 80 Stück, u. zw. auf jeder Längsseite 32 Stück und auf jeder Schmalseite 8 Stück. Windpressung: 9–11 *cm* Quecksilbersäule; Leistung in 24^h: 600–700 *t* Kupferschiefer; Koksverbrauch: 19–20%, auf das Erz bezogen; Maße der Vorherde: $4 m \times 2,3 m \times 1,4 m$ tief; Ablaufrinne der Schlacke: 1,5 *m* über der Vorherdsohle; Fassungsvermögen des Schlackenwagens: 1,5 m^3 = 1,8 *t* Schlacke; Produkte: Stein 35–40% *Cu*, 0,20–0,23% *Ag*, Schlacke 0,18–0,2% *Cu*, 46–49% SiO_2, Flugstaub 0,009–0,013% *Ag*, Flugstaubfall 1,41 *kg* auf die Tonne Erz; Beschickung: Satz 6500 *kg* Schiefer, 1300 *kg* Koks, 100–110 Sätze in 24^h. Abstechen des Steins alle 12^h.

Abb. 73 stellt einen Wassermantelofen der Krughütte dar.

Im Gegensatz zu der Krughütte der MANSFELD A. G. hat man auf der Kochhütte derselben Gesellschaft die Rundöfen beibehalten, aber sie mit Wasserkühlung des Mantels versehen. Sie sind aus Schamottesteinen gemauert und im Gestell von einem 15 *mm* starken, schmiedeeisernen Mantel umgeben, der ständig mit Wasser berieselt wird. Die Höhe des Mantels beträgt 2500 *mm*. Die Stärke der Ofenmauerung ist 300 *mm*, innerhalb des Eisenmantels nur 120 *mm*. Die Winddüsen liegen in Kühlformen von der Gestalt von Hohlkegeln, die von Wasser durchflossen werden. Die Formebene liegt 1040 *mm* über der Ofensohle, das ist 450 *mm* hoch, im Ofenmantel. Die Gesamthöhe des Ofens zwischen Hüttensohle und Gicht beträgt 8975 *mm*, die Höhe Formebene bis Gicht 6000 *mm*. Die lichte Weite der Öfen im Gestell ist verschieden; sie beträgt bei einem Teil der Öfen 2460 *mm*, bei den anderen 2610 *mm*. Vom Ende des zylindrischen Mantels aus verjüngt sich der Ofenschacht bis auf 1900 *mm* lichte Weite an der Gicht. Der Ofen ruht auf einem aus Schamottesteinen und Lehm hergestellten Sockel von 1500 *mm* Höhe. Der Schacht wird von T-Trägern getragen. Die Gichtgase werden am oberen Ende des Ofenschachtes an 2 gegenüberliegenden Stellen in die Hauptgasleitungen abgeführt, die sie parallel der Ofenreihe zu den Gaswäschern weiterleiten. Die Öfen haben doppelten Gichtverschluß und sind als Spuröfen zugestellt.

Einen großen Ofen der ANACONDA COPPER MINING CO. beschreibt BORCHERS, Hüttenbetriebe I, 112. Die großen Öfen setzen in derselben Zeit pro Einheit Herdoberfläche unter geringerem Koksverbrauch mehr durch als die kleinen Öfen. Unregelmäßigkeiten aller Art haben weniger Einfluß auf den Gesamtbetrieb des Ofens. Ein völliges Einfrieren ist ausgeschlossen, ein beginnendes lokales kann leicht behoben werden. Das Auswechseln von Wassermänteln während des

Betriebs ist weniger gefährlich als bei kleinen Öfen. Die großen Öfen arbeiten ökonomisch vorteilhafter und gleichmäßiger, brauchen weniger Arbeitskräfte und bedingen geringere Anlagekosten. Abb. 74 stellt einen Wassermantelofen der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk, in Ansicht und Schnitt dar. Der Ofen hat einen rechteckigen Querschnitt von 1075 × 3400 *mm*. Abb. 75 zeigt einen Wassermantelofen der gleichen Firma mit einer Formebene von 1100 × 3500 *mm* bei 5–6,5 *m* Höhe, bestehend aus der Bodenplatte zur Aufnahme des gemauerten Herdes, aus einzelnen Platten zusammengeschraubt, auf den verstellbaren Schraubenwinden ruhend, den 3 Reihen Wasserkasten aus SM-Stahl, welche unter sich verschraubt und mit Winkeleisenrahmen verankert an den 4 Tragsäulen befestigt sind; diese 4 Säulen tragen zugleich auch den Gichtboden; die unteren Wassermantel der Längsseiten besitzen eingeschweißte Düsenöffnungen für die Windzufuhr, den 22 Winddüsen mit je einem Windschieber und einem Schlackenüberlauf, den Verbindungsrohren nach der um den Ofen gehenden Hauptwindleitung samt dieser Leitung und einem Hauptabsperrschieber und Sicherheitsventil, der Hauptkühlwasserleitung mit den Abzweigungen nach den Kühlkästen, den Ablauftrichtern und -rohren, der Gichthaube aus Ziegelmauerwerk oder eisernen Wasserkästen sowie den Zieh- oder Klapptüren der Gichtöffnungen, dem Abstich des Ofens, ganz oder nur teilweise wassergekühlt zur Aufnahme der Steinrinne, der Gasabzugsleitung auf der Ofenhaube.

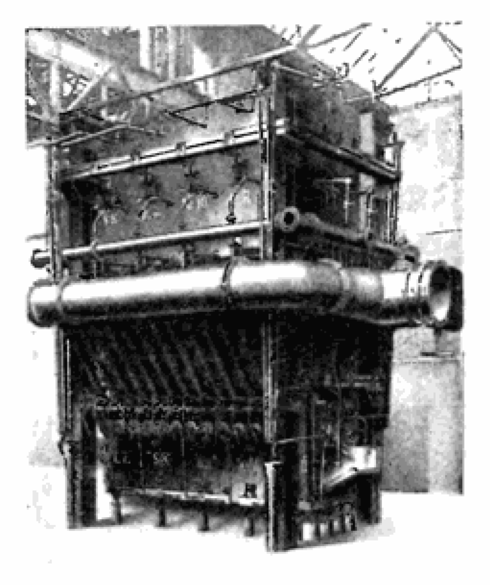


Abb. 74. Wassermantelofen der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk.

2. *Die Weiterverarbeitung des erhaltenen Rohsteins.* Das Verfahren der Verarbeitung des gerösteten Rohsteins im Schachtofen auf Konzentrationsstein und der Verarbeitung des totgerösteten Konzentrationssteins auf Schwarzkupfer in demselben ist, nachdem die letzte mit dem Verfahren arbeitende Kupferhütte (Altenau) außer Betrieb gestellt worden ist, nicht mehr in Anwendung. Die Weiterverarbeitung des im Schachtofen erschmolzenen Rohsteines auf Schwarzkupfer erfolgt entweder im Flammofen oder, in neuester Zeit auch in Deutschland, meist durch den Konverterprozeß. Bezüglich der Weiterverarbeitung des erhaltenen Rohsteines auf Schwarzkupfer nach dem Schachtofenverfahren kann unter diesen Verhältnissen daher auf die entsprechende Literatur, z. B. die Hüttenkunde von KERL und die Hüttenkunde von SCHNABEL, verwiesen werden.

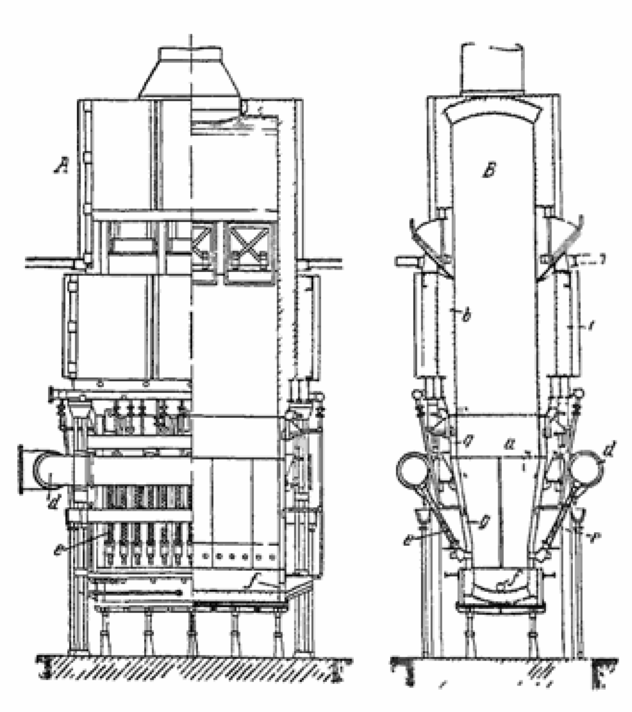


Abb. 75.
Wassermantelofen der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT.
A Gasfang; *B* Schacht; *a* Rast; *b* Kernschacht; *c* Rauhgemäuer; *d* Windleitung; *e* Düsenstock; *f* Herd; *g* Kühlkästen.

II. Das Pyritschmelzen und seine Abarten.

Unter Pyritschmelzen im eigentlichen Sinne ist das Verschmelzen von ungerösteten Schwefel-Kupfererzen auf Kupferstein ohne Kokszuschlag im Schachtofen zu verstehen. Als Brennstoff dient der Schwefel und

das Eisen des Erzes selbst. Der Prozeß vereinigt also die Entfernung des Schwefels und das Schmelzen in einer Operation. Meistenteils ist es allerdings nicht möglich, ganz ohne Zusatz von Brennstoff auszukommen. Ein solcher von 1—3% ist vielfach üblich. Man setzt dabei den Koks in großen Stücken zu; er dient im wesentlichen als Vorwärmmittel und als Auflockerungsmittel für die Schachtofenbeschickung. Das eigentliche Pyritschmelzen steht nur vereinzelt im Betrieb, u. zw. hauptsächlich aus Mangel an Kupfererzen mit genügenden Schwefelgehalten. Das Halbpyritschmelzen dagegen (unter Zusatz von 5% und mehr Koks) hat in Amerika und anderwärts viel Anwendung gefunden.

Die chemischen Vorgänge beim Pyritschmelzen bestehen im wesentlichen in einer Oxydation des pyritischen Erzes und einer Verschlackung des Eisenoxyduls nach der Gleichung:

I. $2\,FeS + SiO_2 + 6\,O = 2\,FeO \cdot SiO_2 + 2\,SO_2$.

Beim teilweisen Pyritschmelzen tritt dazu noch eine weitere exotherme Reaktion: II. $C + O_2 = CO_2$. Wenn der Kokszuschlag 1—3% — reines Pyritschmelzen — beträgt, so kommt dieser Koks nicht bis in die Formebene und nimmt daher nicht an den Reaktionen in der Schmelzzone teil. Wenn aber seine Menge größer — teilweises Pyritschmelzen — wird, erfolgt auch die Reaktion II in der Schmelzzone. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß der Kohlenstoff eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als der Schwefel. Es verbrennt in diesem Falle zuerst der Kohlenstoff und dann erst, wenn noch Sauerstoff vorhanden ist, das Schwefeleisen.

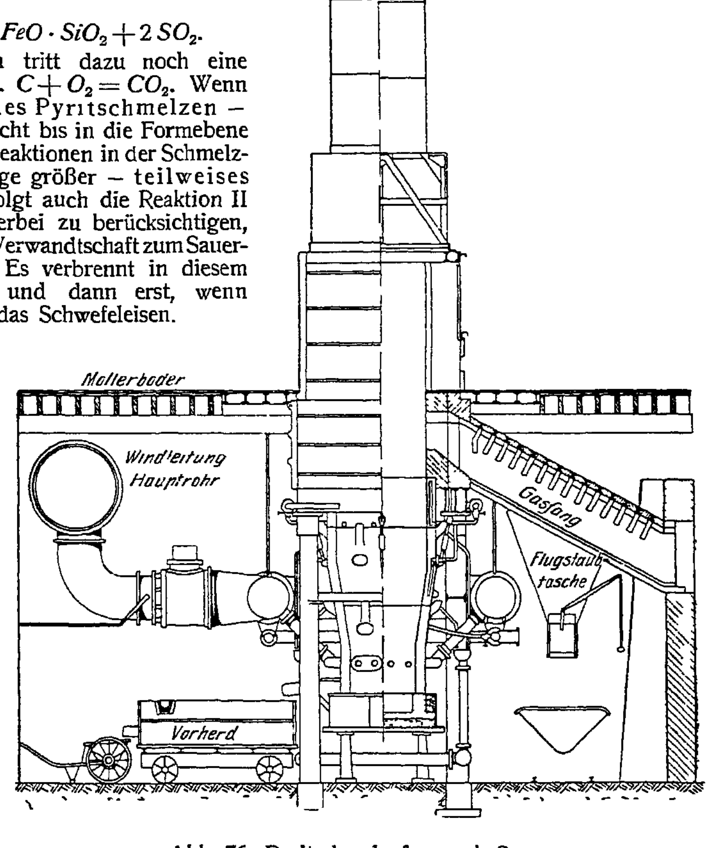


Abb. 76. Pyritschmelzofen nach STICHT.

Die Gleichung I läßt deutlich erkennen, daß Schwefelkies bzw. Schwefeleisen, Sauerstoff in Form von eingeblasenem Wind und freie, nicht gebundene Kieselsäure für die Bindung des Eisenoxyduls vorhanden sein müssen, und sodann, daß diese 3 Komponenten in einem durch die obige Gleichung gegebenen Verhältnis zueinander in der Beschickung stehen müssen. Man hat also die Zusammensetzung der Beschickung nicht etwa in der Hand und kann sie nicht willkürlich wählen, sondern ist durch die Gleichung I an eine bestimmte Zusammensetzung der Beschickung gebunden. Anders werden natürlich die Verhältnisse, wenn man Koks bei dem Prozeß zuschlägt. Es tritt die Gleichung I mit wachsendem Kokszuschlage infolge der Wirkung desselben nach Gleichung II — teilweises Pyritschmelzen — zurück, bis bei einem gewissen Kokszuschlage die Reaktion I nicht mehr eintritt und nur einfaches Ausschmelzen der Sulfide ohne Verbrennung von Schwefeleisen — pyritisches Schmelzen — erfolgt.

Der Hauptvorteil des reinen und des teilweisen Pyritschmelzens gegenüber dem gewöhnlichen Schachtofenprozeß ist in dem Fortfall des Röstens und in der Ersparnis an Brennstoff zu suchen. Ein großer Nachteil dieses Prozesses besteht in der Entlassung großer Mengen Schwefeldioxyd direkt ins Freie. Außerdem verlangt der Betrieb ein geschultes Arbeitermaterial, da Unregelmäßigkeiten im Ofengang und sonstige Störungen nicht selten sind.

1. Das Verschmelzen der Erze auf Rohstein.

a) Das reine Pyritschmelzen. Das Pyritschmelzen im eigentlichen Sinne der Bezeichnung, also ohne Zusatz von Brennstoff, ist nur möglich für sehr schwefelreiche Erze, wie Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupferkies u. dgl. Pyrit ist

weniger gern gesehen, weil er schon weit unter der Schmelztemperatur elementaren Schwefel abgibt und sehr zum Dekrepitieren neigt, beides Eigenschaften, die leicht zu Betriebsstörungen führen können.

Die chemischen Vorgänge beim Pyritschmelzen kann man durch folgende Gleichungen darstellen:

$FeS_2 = FeS + S$ $3\,Fe_2O_3 + FeS = 7\,FeO + SO_2$ $Fe + Fe_2O_3 = 3\,FeO$

$2\,FeS + 3\,O_2 = 2\,FeO + 2\,SO_2$ $2\,Cu_2S + 3\,O_2 = 2\,Cu_2O + 2\,SO_2$ $Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$

$FeO + SiO_2 = FeSiO_3$ $2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$ $S + O_2 = SO_2$ u. s. w.

$4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ $2\,Cu + FeS = 2\,Cu_2S + Fe$

Es treten also neben der oben angegebenen Reaktion I noch die bekannten Vorgänge der Oxydation der Sulfide zu Oxyden und schwefliger Säure, der Wechselreaktionen der Oxyde des Kupfers mit dem Sulfid des Kupfers unter Abscheidung von metallischem Kupfer und Entwicklung von schwefliger Säure, der Schweflung des Kupfers durch Schwefeleisen und der Oxydation des metallischen Eisens zu Eisenoxydul bzw. der Reduktion des Eisenoxyds durch Eisen zu Eisenoxydul und der Verschlackung des Eisenoxyduls durch Kieselsäure ein, so daß also als Produkte Kupferstein und Schlacke entstehen.

Während bei dem reduzierenden Schmelzen im Schachtofen die Hauptreaktionen in der Schmelzzone stattfinden, wo der Koks durch den eingeblasenen Wind verbrennt, treten die Hauptreaktionen beim Pyritschmelzen, beim oxydierenden Verschmelzen der Erze, in einer gewissen Höhe über ihr ein. Dementsprechend sieht auch das Innere des Schachtofens beim Pyritschmelzen anders aus als beim reduzierenden Schmelzen; die Formebene ist dunkel. Je geringer die Oxydationsvorgänge werden, je mehr Koks verbraucht wird, um so tiefer liegt die Reaktionszone; das teilweise Pyritschmelzen steht zwischen dem reinen Pyritschmelzen und dem reduzierenden Schmelzen.

Beim Niedergang der Beschickung im Ofen finden die chemischen Vorgänge bei dem Prozesse etwa in folgender Reihenfolge statt: Die Beschickung gibt beim Niedergehen im Ofen zunächst das hygroskopische und dann langsamer das chemisch gebundene Wasser ab. Beim weiteren Niedergehen nimmt sie aus den im Schachte nach oben strömenden Gasen Wärme auf, sich allmählich auf 700° erwärmend. Gleichzeitig wird die geringe Menge des zugeschlagenen Kokses durch die schweflige Säure der Gase oxydiert und Schwefel gebildet. Bei 700° gibt der Schwefelkies eines seiner zwei Atome Schwefel ab. Da nun in dieser Zone in den Gasen nicht mehr der erforderliche Sauerstoff zur Verbrennung des Schwefeldampfes vorhanden ist, so setzt sich, sofern man an der Gicht des Schachtofens die Temperatur unter dem Sublimationspunkt des Schwefels, also, unter etwa 250°, hält, der Schwefel als solcher an der Beschickung und der Gicht fest und ist dadurch Anlaß zu Verstopfungen.

Diese Vorgänge finden etwa 2,1—2,4 *m* unter der Gicht ihren Abschluß. Bei etwa 800° wird der Kalkstein zerlegt; dann beginnt das Schwefeleisen zu schmelzen, tropft durch die Kieselsäure und den Kalk hindurch und stößt auf den oxydierenden Wind. Das FeS wird oxydiert und verbindet sich sofort mit der Kieselsäure, die sich hier über der Formebene in Form eines Skelettes fein verteilt angesammelt hat, zu Eisensilicat. Dieses heiße Eisensilicat tropft weiter über kieselige Gangmasse und Kalk, löst sie auf, und in der Höhe der Düsen ist die Verschlackung beendet. Unterhalb der Formebene findet schließlich die Trennung der Produkte statt. Der Wind, der durch die Düsen in den Ofen eingeblasen wird, verteilt sich in dem Kieselsäureskelett über der Formebene, sich an ihm erhitzend, und bläst aus feinen Öffnungen in feinen Strahlen in die herabtropfende Schmelze von Schwefeleisen hinein, dieses oxydierend, so daß an der Berührungsstelle von Kieselsäureskelett und herabtropfendem Schwefeleisen die angegebene Bildung von Eisensilicat stattfindet.

Beim reinen Pyritschmelzen ist die Zusammensetzung der Schlacke durch die oben angegebene chemische Gleichung gegeben; die Beschickung muß auf ein Eisensingulosilicat eingestellt sein, und dementsprechend müssen die drei Faktoren FeS, O und SiO_2 für das gegebene Erz und den gegebenen Stein berechnet werden. Um die Schlacke spezifisch leichter zu machen, ersetzt man in ihr einen Teil des FeO durch äquivalente Mengen CaO, so daß die Schlacke 12—16% CaO enthält.

Die Windmenge, die man benötigt, ergibt sich ebenfalls aus der obigen Gleichung und wird berechnet. Man gibt etwas Wind im Überschuß, da ja die Ausnutzung des Windsauerstoffs praktisch nicht vollständig sein kann. Der Wind darf nicht vorgewärmt werden, da der Oxydationsgrad dann nicht so vollständig wie bei kaltem Wind ist. Zu Mount Lyell erhielt man bei heißem Winde einen Grad der Konzentration von 7:1, dagegen bei kaltem Winde einen solchen von 18—20:1. Die Gase des Ofens sind bei normalem Gange so zusammengesetzt, daß sie reich an schwefliger Säure und arm an CO_2 sind, z. B. in einem Abstande von 60 *cm* von der Gicht 6,6% SO_2, 5,1% CO_2, 0,8% O, in einem Abstande von 1,80 *m* von der Gicht 8,4% SO_2, 4,5% CO_2, 0,4% O; bei einem schlechten Ofengange sind die entsprechenden Zahlen 2,4% SO_2, 0,2% CO_2, 14,6% O bzw. 3,0% SO_2, 3,2% CO_2, 11,1% O. Es ist aus der Zusammensetzung der Ofengase leicht zu erkennen, ob die Oxydation des Schwefeleisens im gewünschten Maße stattfindet. Eine ausführliche Schilderung des Pyritschmelzbetriebes der MOUNT-LYELL-HÜTTE von Tasmania gibt STICHT, *Metallurgie* 3, 503 [1906]. Der hierbei verwendete Ofen ist in Abb. 76 dargestellt. STICHTS Ausführungen verdienen umsomehr Beachtung, als er sich der Ausbildung und Vervollkommnung dieses Prozesses als einer der ersten besonders gewidmet hat.

b) Teilweises Pyritschmelzen. Das reine Pyritschmelzen erfordert ein grobstückiges Erz mit freier Kieselsäure und wenig Tonerde. Da diese Erze nicht in genügenden Mengen und Eigenschaften vorhanden sind, ist man gezwungen, für die Verarbeitung der meisten Erze mehr als 3% Koks zu geben, also zum teilweisen Pyritschmelzen überzugehen. Dieses steht bezüglich der chemischen Vorgänge

zwischen dem reinen Pyritschmelzen und dem pyritischen Schmelzen. Ein Teil der Wärme, die die Oxydation des Schwefeleisens liefern sollte, wird durch die Verbrennung von Koks erzeugt.

Man arbeitet beim teilweisen Pyritschmelzen im Gegensatze zum reinen Pyritschmelzen mit einer Schlacke hoch in Kieselsäure, niedrig im Eisenoxydul, neben denen beträchtliche Mengen von Tonerde vorhanden sind. Die Gicht ist hell, die Formebene ist dunkel. Man arbeitet vorteilhaft mit vorgewärmtem Wind, da dieser Wärme dem Ofen zuführt, so daß weniger Koks verbraucht wird und dementsprechend mehr Sauerstoff für die Oxydation des Schwefeleisens zur Verfügung steht. Die Gaszusammensetzung ist etwa folgende: 2,5–3,5% SO_2, 2–3% *CO*, 2–3% CO_2 aus Kalkstein, 8–14% CO_2 aus Koks, 8–10% *O*.

Das teilweise Pyritschmelzen ist in vielen Werken in Anwendung. Es ist gelungen, unter ganz besonders günstigen Verhältnissen seinen Hauptnachteil, die Abgabe von großen Mengen schwefliger Säure ins Freie, zu beseitigen und letztere auf Schwefelsäure zugute zu machen. Die Kupferhüttenbetriebe der TENNESSEE COAL AND IRON CO. zu Ducktown und der Isabellahütte der DUCKTOWN-SULPHUR, COPPER AND IRON CO. zu Ducktown ist es gelungen (R. HOFFMANN, *Chem.-Ztg.* **1913**, 809), die für die Darstellung der Schwefelsäure recht wenig geeigneten Schachtofengase ihrer Betriebe, die erste nach dem Kammerverfahren, die zweite nach dem Kontaktverfahren, auf Schwefelsäure zu verwerten und damit unschädlich zu machen. Die Schachtofengase sind für die Schwefelsäuregewinnung recht ungeeignet, da sie reich an Kohlensäure sind, viel Flugstaub enthalten und in ungleichmäßigen Mengen bei den einzelnen Öfen entstehen. Der den Werken auferlegte Zwang der Beseitigung von Rauchschäden hat dazu geführt, daß sich die beiden Werke mit gutem Erfolge der Lösung der Frage gewidmet haben.

Auch für die Verarbeitung von Arsenkiesen ist das Pyritschmelzen in Anwendung gebracht worden (SCHIFFNER, V. Intern. Congreß f. angew. Chemie **1903**, III A., Bd. II, S. 102). Erze mit 45% SiO_2, 17% *Fe*, 17% *S*, 17% *As* sind auf der BLUE DICK MINE in Arizona in dieser Weise verschmolzen worden, wobei 90% des Eisens verschlackt, 94% des Schwefels verbrannt und 100% des Arsens ausgetrieben wurden.

Das reine und teilweise Pyritschmelzen wird sodann, wie oben angegeben, vielfach zur Gewinnung der Edelmetalle aus Dürrerzen benutzt. Bei dieser Arbeit kann man mit sehr geringen Kupfergehalten im Erze arbeiten. E. A. HEBERLEIN (*Engin-Mining Journ.* **1910**, 617) verschmolz ein Erz mit 0,28% *Cu* und erzielte bei einem Koksverbrauche von 7% und einer Steinkonzentration von 8:1 bis 10:1 eine Schlacke mit 0,09% *Cu*, 0,0005% *Ag* und bis 0,00002% *Au*. Das Silberausbringen im Stein betrug 87–93% und das Goldausbringen 94–97% vom Vorlaufen.

Beim Verschmelzen von edelmetallreichen Kupfererzen oder von Kupfererzen mit edelmetallreichen Erzen ist es vorteilhaft, nicht einen Rohstein mit hohem Kupfergehalte zu erzeugen. Der Gehalt der Schlacke an Kupfer hängt ab von dem Kupfergehalte des erzeugten Steines, er wächst mit dessen Kupfergehalt. Die Edelmetallverluste in der Schlacke sind zwar nicht direkt proportional dem Kupfergehalte der Schlacke, aber sie wachsen mit ihrem Kupfergehalte. Es ist daher, um größere Edelmetallverluste in der Schlacke zu vermeiden, vorteilhaft, dem Rohstein einen niedrigen Kupfergehalt zu geben. Denn jedes Zehntelprozent Kupfer in der Schlacke mehr bedeutet gleichzeitig einen entsprechenden Verlust an Edelmetall.

Will man Edelmetalle aus Erzen mit Hilfe des Kupfers extrahieren, so ist es vorteilhafter, mit kupferärmeren Erzen zu arbeiten als mit reicheren Erzen, da es dann möglich ist, mit verhältnismäßig wenig Kupfer sehr erheblich mehr Edelmetalle im Kupfer anzusammeln, wodurch namentlich die Kosten der Elektrolyse auf das in Schwarzkupfer enthaltene Edelmetall wesentlich geringer werden.

Ein besonderer Fall des Pyritschmelzens ist das Verfahren von E. KNUDSEN, das in Sulitjelma und in Evje in Anwendung steht. Man arbeitet bei diesem Verfahren diskontinuierlich, da man den Prozeß in einem kippbaren, mit Magnesit ausgekleideten Konverter ausführt, für den besonders charakteristisch die hohe Form und die scharfe Zusammenziehung in der Düsenebene ist (SCHIFFNER, V. Intern. Congreß f. angew. Chemie **1903**, Sektion III A, Bd. II, 102; DYCK, *Metallurgie* **4**, 416 [1907]).

Das KNUDSEN-Verfahren ist seit 1902 in Sulitjelma in Norwegen für schwefelreiche Erze (24 bis 25% *S*) mit gutem Erfolg in Anwendung. Schwefelarme Erze sind für den Prozeß nicht geeignet. Nach DYCK (*Metallurgie* **4**, 416 [1907]) wird der Konverter mit Magnesitsteinen ausgekleidet, was sich gut bewährt. Die für die Verschlackung nötige Kieselsäure wird mit der Beschickung zugleich aufgegeben, kann aber auch während des Blasens zugesetzt werden. Man schmilzt auf einen Stein von 33–50% *Cu*, der dann im MANHÈS-Konverter auf Kupfer verblasen wird. Doch soll es keine Schwierigkeiten machen, die Konzentration im KNUDSEN-Ofen selbst bis auf Fertigkupfer (98–99% *Cu*) zu führen, wenn wirtschaftliche Erwägungen nicht dagegen sprechen (BORCHERS, l. c.). Der Ofen hat im allgemeinen das Aussehen einer Bessemerbirne; charakteristisch ist für ihn eine eigenartige, keilförmige Verengung des Bodens. Die Düsen sind etwas oberhalb des schrägen Bodens der Verengung angebracht. Mittels

dieser Einrichtung laßt sich am Boden des Konverters eine ungemein hohe Temperatur erzeugen, die sich dann auf das ganze Bad übertragt. Die ersten Ofen hatten ein Fassungsvermögen von 7 und von 10 *t*; später ging man zu 20-*t*-Ofen über, die neben den 10-*t*-Ofen noch heute in Betrieb stehen. Die Pressung betrug ursprünglich 1–1½ *Atm.*, jetzt nur noch etwa ¾ *Atm.* Bei Inbetriebsetzung des Ofens wird zunachst ein größeres Quantum Koks eingebracht, um in der Verengung eine hohe Temperatur zu erzeugen; hierauf gibt man allmählich Stein oder schwefelreiches Erz zu, das schnell einschmilzt und sich am Boden als kleiner Sumpf ansammelt. Die vorherige Erzeugung dieses Sumpfes ist unbedingt erforderlich. Sobald er die Düsenebene erreicht hat, wird der Konverter so gestellt, daß der Wind das Bad durchdringen muß. Der Schmelz- und Oxydationsprozeß ist eingeleitet und nimmt infolge der gewaltigen Warmeentbindung einen lebhaften Fortgang. Das Erz von Sulitjelma halt 5–6% *Cu* Nach BORSCHERS (l. c.) wurden im Jahre 1911 14 779,8 *t* Erz auf Rohstein mit durchschnittlich 43,45% *Cu* verschmolzen, wobei sich die Gesamtkosten auf 55 177,08 Kronen (rund 61 803 M.) oder auf 3 733 Kronen (4,18 M.) pro *t* Erz stellten. Daraus berechnen sich die Kosten pro *t* Kupfer unter Einsetzung eines Metallverlustes von 15% auf 88,40 M. Die Konverterschlacken halten nach DYCK selbst beim Verblasen auf Matte mit 75% *Cu* nur 0,62% *Cu*. Sie werden nochmals im Flammofen umgeschmolzen, wodurch der *Cu*-Gehalt auf 0,38–0,50% sinkt. Das KNUDSEN-Verfahren ist ein Verblasen von Erz auf Rohstein und kann somit auch als Verblaseprozeß bezeichnet werden. Man verbläst den erhaltenen Kupferrohstein im MANHÈS-Konverter auf Schwarzkupfer.

2. Die weitere Verarbeitung des Rohsteines.

Der beim reinen und beim teilweisen Pyritschmelzen erhaltene Rohstein kann in gleicher Weise wie bei der Verarbeitung des Erzes nach dem Pyritschmelzverfahren weiter auf einen Konzentrationsstein verschmolzen werden. Der Rohstein wird ohne vorherige Abröstung im Schachtofen in oxydierender Atmosphäre unter Zuschlag von entsprechenden Mengen Kieselsäure oder kieseliger, Edelmetall enthaltender Erze verschmolzen, wobei man im allgemeinen auf einen Stein von 50–55% *Cu* arbeitet. Höhere Konzentration des Kupfers im erzielten Konzentrationsstein wird nicht erstrebt, da bei höheren Konzentrationen des Kupfers im Stein leicht metallisches Kupfer zur Ausscheidung gelangt. Ist der Rohstein genügend reich an Kupfer (30–45% *Cu*), so wird er meist nicht dem Pyritschmelzen unterworfen, sondern direkt dem Verblasen auf Schwarzkupfer, dem Konverterprozeß, zugeführt. Dagegen werden arme Rohsteine mit 10% *Cu* und darüber noch dem *Konzentrationsschmelzen* durch das Pyritschmelzen unterworfen, ehe man den Stein dem Konverterprozeß zuführt. Bei diesem Verschmelzen des kupferarmen Rohsteines auf kupferreicheren Stein nach dem Pyritschmelzen ist zu beachten, daß die Desulfuration, die Verbrennung des Schwefels im Schachtofen, und dementsprechend die Anreicherung des Steines im Kupfer wesentlich geringer als bei der Erzarbeit ist. Die Menge des bei dem Pyritschmelzen vom Erz entfernten Schwefels ergibt sich aus zwei Vorgängen, *a)* dem Zerfall des Schwefelkieses in Schwefeleisen und Schwefel, der durch die Gase abgeführt oder in diesen zu schwefliger Säure verbrannt wird, also als Schwefel durch Dissoziation zur Entfernung gebracht wird, und *b)* der Oxydation des Schwefeleisens zu Oxyden des Eisens und schwefliger Säure, also dem eigentlichen Oxydationsprozesse. Der erste Vorgang findet nun beim Pyritschmelzen des Rohsteines auf Konzentrationsstein überhaupt nicht statt, da im Rohstein das Schwefeleisen als Monosulfid und nicht als Disulfid vorliegt. Während beim Erzschmelzen etwa die Hälfte des vorgelaufenen Schwefels auf diese Weise entfernt ist, wird bei der Rohsteinverarbeitung kein Schwefel aus der Beschickung durch Dissoziation entfernt. Auch der zweite Vorgang, die direkte Oxydation des Schwefels, findet beim Rohsteinschmelzen nicht in dem Grade statt wie bei der Erzarbeit. Die Erze sind poröser und bieten dem Winde eine große Oberfläche dar, was noch dadurch begünstigt wird, daß die Sulfide durch die ganze Masse des Erzes zerstreut, durch die Partikelchen der Gangart verdünnt und nicht in einer kompakten Masse konzentriert sind; auch verhindert die beigemengte Gangart ein vorzeitiges Zusammenschmelzen der Sulfide. Da der Rohstein dagegen sehr reich an Schwefel ist, so entsteht in der Oxydationszone eine hohe Temperatur, und der Stein schmilzt sehr rasch ein. Beim Passieren der Oxydationszone wird zwar Schwefeleisen oxydiert, aber der Aufenthalt des Steines in dieser Zone ist nur von kurzer Dauer, so daß eine genügende Oxydation und folglich eine bedeutende Anreicherung des Kupfers

im Stein nicht gesichert ist. Man hat durch Verdünnen des Rohsteines beim Pyritschmelzen durch größere Mengen von Repetierschlacke, Quarzerze u. s. w. und durch Zuschlag von geröstetem Rohstein eine bessere Anreicherung des Kupfers zu erreichen versucht.

III. Der Flammofenprozeß, das Röstreaktionsverfahren, der englische Prozeß.

Das Charakteristische des Verschmelzens sulfidischer Erze im Flammofen ist das, daß feines Erz, meist vorher auf den entsprechenden Grad abgeröstet, in einem Flammofen auf einem sauren Herd, der aus Kieselsäure besteht, auf einen Kupferrohstein mit etwa 33—45% *Cu* und eine saure Schlacke mit etwa 36% SiO_2 verschmolzen wird. Die Weiterverarbeitung des Rohsteines mit Hilfe des Flammofenprozesses erfolgt in mehreren Stufen, deren Zahl von der Art der Erze, ihrer Reinheit und ihrem Gehalte an Kupfer abhängt. Der gewöhnliche Gang des Prozesses ist folgender: 1. Rösten des Erzes, 2. Verschmelzen des gerösteten Erzes auf Rohstein (englisch: coarse metal) mit 30—45% *Cu*, unter Umständen unter Zuschlag von oxydischen Erzen, 3. Rösten des erhaltenen Rohsteines, 4. Verschmelzen des gerösteten Rohsteines auf Konzentrationsstein (englisch: white metal) mit 60—75% *Cu*, unter Umständen unter Zuschlag von oxydischen Erzen, 5. Totrösten des Konzentrationssteines, 6. Verschmelzen des Konzentrationssteines auf Schwarzkupfer.

Dieser Prozeß in seiner ursprünglichen Form hat aber sehr starke Umänderungen in seiner Ausführung erfahren. Man hat zunächst die Zahl der Zwischenstufen je nach der Art der zur Verfügung stehenden Erze vermehrt oder vermindert. Sind die Erze reich und rein und stehen sogar reine und reiche oxydische Erze zur Verfügung, so kann die Zwischenarbeit der Darstellung des Konzentrationssteines in Wegfall kommen und der Rohstein nach erfolgter entsprechender Abröstung direkt auf Schwarzkupfer verarbeitet werden. Sind die Erze dagegen arm und unrein, so wird man, um ein möglichst arsen- und antimonfreies Schwarzkupfer zu erhalten, und um die Verluste an Kupfer in der Schlacke möglichst herabzusetzen, eine Zwischenstufe oder eine Anzahl von Zwischenstufen in Form von Röst- und Schmelzprozessen dazwischenschalten, z. B. den Rohstein zunächst auf einen Spurstein (englisch: blue metal) mit 55% *Cu* verschmelzen, der dann in gebräuchlicher Weise auf einen Konzentrationsstein verarbeitet wird. Die Zahl der Zwischenstufen ist z. B. beim sog. Waleser Prozeß, wie er in Wales in Anwendung steht, noch durch weitere Stufen Blasenstein (englisch: pimpled metal), Metallstein (englisch: fine metal) u. s. w. vergrößert worden.

Das Wesentliche bei der Flammofenarbeit ist, daß der Schwefel das Reduktionsmittel ist und daß im Gegensatz zum Schachtofenprozeß der verbrauchte Kohlenstoff nur zur Lieferung der Wärme, die für die chemischen Vorgänge, die zwischen Erz und Zuschlägen erfolgen, nötig ist, nicht aber zur Reduktion der Oxyde dient.

Diese Art des Schmelzens auf Rohstein u. s. w. wurde aus England (sog. englischer Prozeß) übernommen. Die Hauptteile des Flammofens sind die Feuerung, der Herd mit Gewölbe oder die Erhitzungskammer und der Fuchs. Der Herd ist gegen die Feuerung und den Fuchs durch je eine breite Brücke geschieden. An den Seiten des Herdes befinden sich verschließbare Arbeitsöffnungen. Das Eintragen der Beschickung erfolgt entweder seitlich durch die Arbeitsöffnungen oder besser durch das Gewölbe vermittels verschließbarer Trichter. Das Austragen geschieht seitlich. Als Brennmaterial dient Holz, Kohle, Öl oder Generatorgas.

Die Vorgänge im Ofen beim Verschmelzen von gerösteten Erzen sind folgende:

a) Reduktion des Kupfers: $Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$; $Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$; $Cu_2S + 3\,CuO = 3\,Cu + Cu_2O + SO_2$; $Cu_2S + 6\,CuO = 4\,Cu_2O + SO_2$.

b) Schwefelung des Kupfers: $2\,Cu + FeS \rightleftharpoons Cu_2S + Fe$; $Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO$; $6\,CuO + 4\,FeS = 3\,Cu_2S + 4\,FeO + SO_2$; $Cu_2O \cdot SiO_2 + FeS = Cu_2S + FeO \cdot SiO_2$; $3\,(2\,CuO \cdot SiO_2) + 4\,FeS = 3\,Cu_2S + 4\,FeO \cdot 3\,SiO_2 + SO_2$;

bzw. $3\,Cu_2S + Fe = (Cu_2S)_2\,FeS + 2\,Cu$; $2\,Cu_2O + 3\,FeS = (Cu_2S)_2\,FeS + 2\,FeO$; $Cu_2O + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeO \cdot SiO$; $6\,CuO + 4\,FeS + SiO_2 = 3\,Cu_2S + 4\,FeO \cdot SiO_2 + SO_2$; $2\,Cu_2O + 3\,FeS + SiO_2 = (Cu_2S)_2\,FeS + 2\,FeO \cdot SiO_2$; $4\,CuO + 4\,FeS + SiO_2 = (Cu_2S)_2\,FeS + 2\,FeO \cdot SiO_2 + SO_2 + Fe$.

c) Reduktion von Eisenoxyden: $3\,Fe_2O_3 + FeS = 7\,FeO + SO_2$; $Fe_2O_3 + Fe = 3\,FeO$, $Fe_2O_3 + CO = 2\,FeO + CO_2$; Fe_2O_3 + Hitze + $SiO_2 = 2\,FeO + O + SiO_2$.

d) Verschlackung von Eisenoxyden: $FeO + x\,SiO_2 = FeO \cdot x\,SiO_2$.

Es reagieren also die Oxyde, Sulfide und Sulfate des *Cu* unter Bildung von SO_2 und metallischem *Cu* aufeinander. Letzteres und ebenso CuO, Cu_2O setzen sich mit FeS um, wobei *Fe* und FeO entstehen, das sich mit SiO_2 verschlackt. Fe_2O_3 wird durch metallisches *Fe* zu Oxydul reduziert, welches sich verschlackt. Das Resultat sind also Kupferstein, Schlacke und Gase. Der Flammofen hat den Vorteil, daß man in ihm pulverförmiges Material ohne jede Schwierigkeit verschmelzen kann, was im Schachtofen nicht möglich ist, und daß kein oder nur sehr wenig Flugstaub fällt. Diesen Vorteilen stand und steht zum Teil noch jetzt eine Reihe von Nachteilen gegenüber, wie geringe Leistungsfähigkeit, großer Kohlenverbrauch, kein kontinuierlicher Betrieb, kupferreiche Schlacke, Entlassung großer Mengen von Schwefeldioxyd ins Freie. Diese Umstände verursachten es, daß der Flammofenprozeß in Deutschland und auch anderwärts nur beschränkten Eingang fand, u. zw. zumeist zur Weiterverarbeitung der Rohsteine auf Schwarzkupfer. Erst um die Wende des jetzigen Jahrhunderts hat man dem Flammofenprozeß wieder ein regeres Interesse zugewendet und ihn, vornehmlich in bezug auf Leistungsfähigkeit und Brennstoffverbrauch, so hervorragend verbessert, daß er jetzt mit dem Schachtofenprozeß erfolgreich konkurrieren kann.

1. Die Verarbeitung der Erze auf Rohstein.

a) Das Rösten. Über das Rösten der Kupfererze für den Flammofenprozeß ist es nicht nötig, besondere Angaben zu machen, da hierbei die chemischen Vorgänge die gleichen sind, wie sie beim Schachtofenprozeß unter Rösten angegeben sind, und die gleichen Apparate, wie sie dort beschrieben sind, zur Verwendung gelangen.

b) Das Verschmelzen des gerösteten Erzes. Dieses ist oben chemisch schon charakterisiert. Man gattiert die Beschickungen so, daß eine Schlacke zwischen Singulo- und Bisilicat (Sesquisilicat) fällt. Bei den neuen großen Flammöfen, die mit sehr hohen Temperaturen arbeiten, schmilzt man auch auf eine höher silizierte Schlacke bis zu ungefähr 47% SiO_2. Eine solche Schlacke ist kupferärmer und greift den sauren Herd weniger an.

Die Schlacken des Flammofenprozesses sind also fast immer saurer als die des Schachtofenprozesses; sie können aber in ihrer Zusammensetzung variieren. Beim Schachtofenprozeß muß die Kieselsäure an die Basen gebunden sein, um eine flüssige Schlacke zu bilden, da man sie aus dem Ofen abstechen will. Beim Flammofen ist dies nicht nötig, da man sie abziehen will, also eine dünnflüssige Schlacke nicht gebrauchen kann. Die alte Waleser Schlacke enthält z. B. nach Le Play 60,5% SiO_2, von denen nur 30% SiO_2 gebunden sind, während 30,5% SiO_2 als freie Kieselsäure in der Schlacke vorhanden sind. Im allgemeinen besitzen die Flammofenschlacken nicht über 45% SiO_2 und selten unter 36% SiO_2. Bei den neuen langen Flammöfen wird der Kieselsäuregehalt noch etwas höher genommen, da es in diesen Öfen möglich ist, wesentlich höhere Temperaturen zu erzielen als in den früher verwendeten kleinen Öfen.

Analysen einiger Flammofenschlacken.

I	II	III	IV	
60,5	42,8	37,8	45	% SiO_2
28,5	47,3	38,6	29	% $Fe(Mn)O$
2,9	8,0	6,0	6	% Al_2O_3
20,0	1,2	40–45	17	% $Ca(Mg)O$
0,50	0,40	0,37	0,40	% Cu.

I Wales 1848, II Anaconda 1903, III Anaconda 1908, IV Garfield 1913.

Bei der Berechnung der Beschickung für den Flammofenprozeß ist zu berücksichtigen, daß durch die Reaktion der Oxyde auf Sulfide und Sulfate schweflige Säure entwickelt wird, also Schwefel verlorengeht. Der Verlust an Schwefel beträgt bis 13% bei dem Prozesse in Wales, und PETERS gibt an, daß durch den Schwefelverlust der Kupfergehalt des erschmolzenen Rohsteins sich zu 8% höher ergibt, als er errechnet ist. Man kann also sehr schwer die bei dem Prozeß zu erwartende Konzentration errechnen. Am vorteilhaftesten ist es, durch Schmelzversuche im Tiegel die Beschickungszusammensetzung auszuprobieren.

Die allmähliche Entwicklung des Flammofens zeigt die nachfolgende schematische Abb. 77 (H. O. HOFMAN, Metallurgy of copper, 1914, S. 237).

Die schwierigste Arbeit beim Flammofenbetriebe ist die Herstellung des sauren Herdes. Dieser muß feuerfest sein, um den hohen Temperaturen zu widerstehen, kräftig, um das Steinbad zu tragen, dicht, um ein Durchdringen des Steines zu verhindern, und elastisch, um Änderungen der Temperatur ohne Rissebildung auszuhalten. Man stellt den Herd aus Sand her, den man an Ort und Stelle zusammenfrittet, um den Herd zu einem einzigen Block zu bilden. Herde aus basischem Material, aus Chromeisenstein u. s. w. sind versucht worden, aber nicht zur dauernden Einführung gelangt. Der zu verwendende Sand ist durch Brennen in möglichst feinem Zustande möglichst in Tridymit umzuwandeln, um ein Wachsen des Sandes im Ofen zu vermeiden Der Sand muß genügend Basen enthalten, damit er deutlich zusammenschmilzt, andernfalls setzt man ihm für diesen Zweck kleine Mengen gebrochener Schlacke zu.

Für die Herstellung sind 4 verschiedene Verfahren in Anwendung: 1. Einstampfen der Sandmischung in feuchtem Zustande in den kalten Ofen, Anwärmen des Ofens bis zum Austreiben der Feuchtigkeit, weiter langsames Heizen bis zur höchsten erreichbaren Temperatur, bis der Herd bis zu einiger Tiefe gesintert ist, worauf er noch mit Schlacke oder Schlacke und Stein getränkt wird.

2. In den heißen Ofen wird die Sand-Schlackenmischung in dünnen Lagen, die einzeln gesintert werden, eingetragen, bis der Boden die gewünschte Dicke erreicht hat. Dann wird die Sandmischung mit einer Kelle in die entsprechende muldenartige Form gebracht. Schließlich wird die stärkste Hitze gegeben, um den Boden zusammenzusintern.

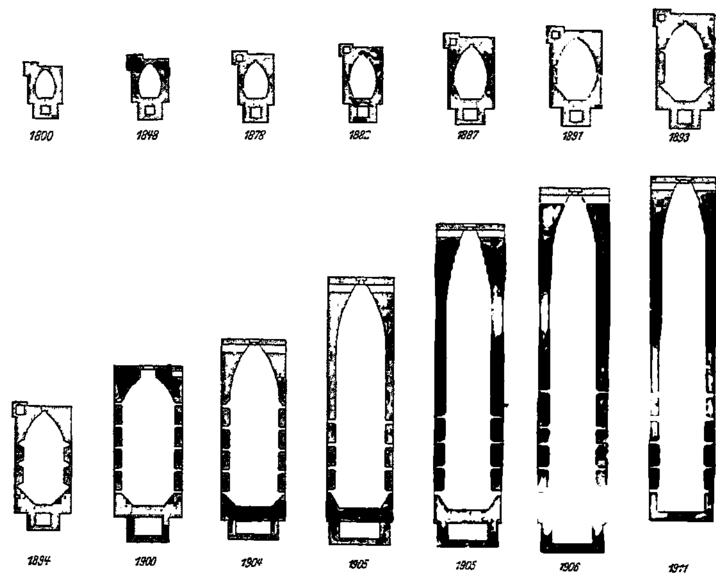


Abb. 77. Entwicklung des Flammofens für das Kupferschmelzverfahren seit dem Jahre 1800.

3. Man stellt den Herd in 2 Lagen her. In dem kalten Ofen wird eine Tonsohle von 6–12 *cm* Dicke auf dem Boden hergestellt. Darauf wird durch ein Holzfeuer der Herd erwärmt und getrocknet. Die Temperatur wird allmählich gesteigert, um das Gewölbe auf dunkle Rotglut zu bringen. Dann wird die Feuerung in Gang gesetzt und weiter gefeuert, bis das Ofeninnere aut lichte Rotglut kommt. 6–10 *t* Sand werden für einen Herd von 25–30 *cm* Dicke aufgegeben und unter Durchkrählen calciniert. Dann wird mit einem kellenartigen Gezähe dem Herd die gewünschte Form gegeben. Schließlich wird der Ofen dicht geschlossen und auf Weißglut gebracht, um den Herd auf etwa 1 *cm* Tiefe zu sintern. Nach Abkühlen des Ofens auf Kirschrotglut werden 1,5–2 *t* saure Schlacke aufgegeben und niedergeschmolzen und die nicht durch den Herd aufgesaugte Schmelze abgestochen. Eventuell wiederholt man das Einschmelzen von Schlackensätzen. Der fertige Sandboden wird auf Dunkelrotglut abgekühlt und erhärtet dadurch. In gleicher Weise wie die erste Lage wird nunmehr eine zweite Lage von etwa 25–35 *cm* Dicke auf diese erste Lage aufgebracht. Schließlich wird der Herd mit kupferärmerem Stein als dem, den man in dem Ofen herstellen will, gesättigt. Schließlich wird nach Fertigstellung des Herdes noch Schlacke über die Verbindungsstelle, Boden und Seitenwandung gestreut und ein Futter aus Quarzit und Ton eingeschlagen, um den Raum zwischen Seitenwandung und horizontalem Sandboden auszufüllen.

4 Der Herd wird in einer Lage hergestellt. Nachdem der Ofen durch Holzfeuer auf dunkle Rotglut gebracht worden ist, läßt man Generatorgas in den Ofen. In 5–6 einzelnen Sätzen, die jeweilig für sich calciniert werden, wird bis ungefähr 60 *t* Gesamtmenge Sand in den Ofen eingeführt. Dann wird der Ofen auf höchste Hitze gebracht und schließlich wieder auf Kirschrotglut abgekühlt. Mehrere Sätze Erz werden in dem Ofen niedergeschmolzen und die Schmelze, soweit sie vom Herde nicht aufgenommen worden ist, abgestochen. Der Ofen wird nun abgekühlt, um den Herd zu erhärten. Dann wird wieder hochgefeuert und wieder 3 Tage lang geschmolzen und wieder auf Kirschrotglut abgekühlt. Der Ofenherd ist nun für die laufende Arbeit fertig.

Beim laufenden Betriebe der kleinen Öfen wird die Beschickung durch auf dem Ofen befindliche Trichter auf den Herd gestürzt und auf ihm ausgebreitet. Darauf wird bei geschlossenen Türen des Ofens stark gefeuert. Sobald die Masse niedergeschmolzen ist, steigen infolge der Reaktionen der Metalloxyde auf die Metallsulfide große Mengen Blasen von schwefliger Säure aus der Schmelze auf. Nun werden die Massen durchgearbeitet, um noch ungeschmolzene Teile der Beschickung zum Schmelzen zu bringen. Es wird der Ofen wieder stark befeuert, nochmals durchgerührt und schließlich nochmals starke Hitze gegeben, damit sich die Produkte des Prozesses trennen. Schließlich wird die Schlacke durch die Arbeitstür auf der Schmalseite abgezogen und der Stein auf der Langseite des Ofens zum Abstich gebracht.

Die Verbesserungen, die die Flammöfen in neuerer Zeit erfahren haben, bestehen einmal in einer ganz außerordentlichen Vergrößerung des Ofens selbst, in verschiedenen konstruktiven Änderungen an den einzelnen Ofenteilen und in einer vollkommenen Umgestaltung des Ofenbetriebes. Diese bedeutungsvolle Umwälzung des Flammofenprozesses hat Nordamerika zur Heimatstätte, namentlich die Anacondawerke. Der bekannte Metallurge PETERS, Professor an der Harvard-Universität, beschreibt und begründet das neue Verfahren der Verwendung der modernen großen Schmelzflammöfen in der Zeitschrift *Metallurgie* 1905. An seine Ausführungen halten sich die nachstehenden Erörterungen.

Nach PETERS besteht die nächstliegende und hauptsächlichste Aufgabe des Flammofens darin, in möglichst kurzer Zeit möglichst viel Wärme und möglichst hohe Temperaturen zu erzeugen oder, mit anderen Worten, in kürzester Zeit viel Kohlen zu verbrennen. Das mag sonderbar erscheinen, aber diese Ansicht hat sich in der Praxis als richtig erwiesen. Dieser Aufgabe konnten die alten Flammöfen infolge ihrer kleinen und dabei unzweckmäßigen Abmessungen und ihrer unrichtigen Betriebsführung in keiner Weise gerecht werden. Nur etwa $^1/_4$ der ganzen Arbeitszeit wurde auf das eigentliche Verschmelzen der Erze verwendet, die übrigen $^3/_4$ wurden für Vor- und Nebenarbeiten (Beschicken, Austragen von Schlacke und Stein, Ausbesserungen am Herd, Ausschlacken der Feuerung u. dgl.) verbraucht. Fast jede dieser Operationen muß bei offenen Arbeitstüren vorgenommen werden und hat eine starke Abkühlung des Ofens zur Folge. Das Unzweckmäßige dieser Arbeitsweise liegt darin, daß eine große Menge Zeit, Arbeit und Brennstoff vergeudet werden muß, um nach der Ausführung dieser Arbeiten den abgekühlten Ofen jeweilig wieder auf die Schmelztemperatur zu bringen. Zu der verfehlten Arbeitsweise gesellte sich die verfehlte Konstruktion des Ofens, oder, richtiger, die Ursache der falschen Arbeitsweise war eine falsche Konstruktion des Ofens. Die Größenverhältnisse zwischen Rost, Herd, Fuchs und Esse waren meist so gewählt, daß im besten Falle die geforderte Schmelztemperatur bei ungestörtem Betrieb nur unter andauerndem Heizen und Schüren, also unter den günstigsten Bedingungen und unter äußerster Inanspruchnahme der Bedienung und des Ofens eben erreicht wurde. Infolgedessen konnte jede außergewöhnliche Beeinflussung (schlechtes Wetter, schlechte Kohlen, ungeübte Arbeiter, schwer schmelzende Erze) das Erreichen der Schmelztemperatur auf Stunden verzögern. Es ist gelungen, diesen Übelständen dadurch abzuhelfen, daß man 1. den Bau des Ofens und seine Konstruktion in der Weise ausführte, daß mit Leichtigkeit eine Temperatur von beispielsweise 1600 – 1700° zu erzielen ist, wenn nur eine solche von etwa 1400° für das Schmelzen der Beschickung erfordert wird, und 2. daß man alle Arbeiten, welche eine Abkühlung des Ofens im Gefolge haben, tunlichst einschränkte. Für das Erzielen einer hohen Temperatur sind die maßgebenden Momente die Größe der Rostfläche, die Größe des Ofens, der Zug und schließlich die Art der Feuerung und ihre Wartung. Um eine bestimmte Menge Kohle möglichst schnell verbrennen zu können, muß man die Rostfläche genügend groß wählen und für guten Zug Sorge tragen; denn die Geschwindigkeit der Verbrennung wächst mit der Stärke des Zuges. Der erforderliche Zug kann künstlicher (Ventilator) oder natürlicher Art (Schornstein) sein. Die letztere Art wird vorgezogen, erfordert aber einen genügend weiten Fuchs und Fuchskanal und einen entsprechend weiten und hohen Schornstein. Der Zug hängt ab von dem Verhältnis des Schornsteinquerschnittes zu der Rostfläche. Je größer der Schornsteinquerschnitt – selbstverständlich innerhalb gewisser Grenzen – im Vergleiche zur Rostfläche, desto besser der Zug und desto größer die Geschwindigkeit der Verbrennung, desto geringer aber auch der Verbrauch an Brennstoff im Verhältnis zum Gewicht des verschmolzenen Erzes. Eine vergleichende Übersicht über diese Verhältnisse gestattet die folgende Aufstellung.

Flammofenfeuerungen (aus PETERS, *Metallurgie* 1905, 14).

Ofen	Länge des Rostes in m	Breite des Rostes in m	Rostfläche in m^2	Kohle in 24 Stunden t	Kohle pro 1 Minute und m^2 Rostfläche in kg	Schornsteinquerschnitt zu Rostfläche	Erz verschmolzen in 24 Stunden t	Brennstoffverbrauch zu verschmolzenem Erz
Argo, Colorado 1887	1,68	1,37	2,30	8,180	2,47	1 : 2,75	31,8	1 : 2,67
Argo, Colorado 1891	1,83	1,45	2,65	9,072	2,38	1 : 3,17	25,4	1 : 2,8
Argo, Colorado 1894	1,98	1,52	3,00	12,246	2,83	1 : 2,03	45,3	1 : 3,7
Montana 1903 . . .	3,05	1,676	5,11	32,660	4,438	1 : 1,83	101,25	1 : 3,1
Neuer Anacondaofen	4,88	2,13	10,40	52,615	3,513	–	250,0	1 : 4,75

Die heißen Abgase werden in einer Abhitzeverwertungsanlage, z. B. beim Anacondaofen, zur Heizung von 2 Wasserrohrkesseln benutzt und dann nach einer großen Zentralesse geführt. Die Kessel liefern bei diesem Ofen durchschnittlich 600 *PS*.

Nach PETERS gilt in den Vereinigten Staaten als Regel, daß sich das Flammofenschmelzen am sparsamsten ausführen läßt, wenn minutlich mindestens 3,5 *kg* Kohle pro 1 m^2 Rostfläche verbrannt werden; der Zug soll dabei nicht weniger als 36 *mm* Wasser = 2,736 *mm Hg* betragen; bei sehr langen Ofenherden ist möglicherweise ein noch höherer Zug von Vorteil.

Ein weiterer wichtiger Faktor für eine erfolgreiche Flammofenarbeit ist die Größe des Ofens. Kleine Öfen arbeiten unökonomisch. Es ist ganz selbstverständlich, daß ein großer Ofen mit großer Eigenmasse und großem Inhalt gegen äußere Einflüsse weit weniger empfindlich sein wird als ein kleiner Ofen mit seiner geringen Fassung. Je größer der Ofen, desto besser die Wärmeausnutzung. Die Vergrößerung der Herdbreite zwar ist begrenzt durch die zulässige Länge und Schwere der Gezähe und durch andere Umstände; die Verlängerung des Herdes dagegen kann beliebig weit ausgedehnt werden, wenn nur die Massen am Fuchs noch vollkommen schmelzfähig bleiben; sie hängt daher nur von der Art des verwendeten Brennstoffs ab.

Ein Bild, in welcher Weise und innerhalb welcher Zeiträume sich die Vergrößerung des Flammofens vollzogen hat, bieten die Skizzen in BORCHERS, Hüttenbetriebe I, 142. Darnach betrug im Jahre 1893 die Herdlänge noch 9,2 *m*, um bis zum Jahre 1911 auf beinahe 37 *m* anzuwachsen. Hand in Hand mit dieser Vergrößerung sind aber auch größere Leistungsfähigkeit und größere Wärmeausnutzung gegangen. Der neue Anacondaofen der Aufstellung hat eine wirksame Herdlänge von 31 *m* und verschmilzt 250 *t* Beschickung in 24^h bei einem Brennstoffverbrauch von 1 *kg* Kohle auf 4,75 *kg* Erz. Die Abgase sind auch jetzt noch zu heiß, so daß man zum Bau von noch größeren Öfen (36,900 *m* Herdlänge) geschritten ist. Bei der Verwendung von Kohle wird die Grenze der ökonomischen Länge des Herdes viel früher erreicht als bei flüssigen und gasförmigen Brennstoffen. Die Durchsatzmenge des Ofens mit Kohlebeheizung wächst gleichmäßig mit der Länge des Herdes bis zu ungefähr 28,8 *m*; das Wachstum steigt dann mit wachsender Länge immer weniger, bis es bei ungefähr 36–37 *m* aufhört. Der Kupfergehalt der Schlacke nimmt ab mit der Länge des Herdes, solange wie die Temperatur an der Fuchsbrücke noch genügend hoch ist, um die Schlacke flüssig zu erhalten. Der Kohleverbrauch fällt bei diesen Öfen sehr schnell, bis die Länge des Herdes etwa 25 *m* beträgt; zwischen 25 und 32 *m* ist das Fallen langsamer, und bei 35 *m* hört es auf. Für mit Kohle geheizte Öfen wird daher im allgemeinen eine Länge des Herdes von 32 *m* genommen. Noch größer kann man die Herdlänge bei Öfen, die mit Kohlestaub, Gas oder Öl gefeuert werden, nehmen. Man gibt derartigen Öfen jetzt eine Länge bis zu 53,33 *m* (*Metallurgie* **13**, 32 [1916]).

D i e B e d i e n u n g u n d R e i n i g u n g d e r F e u e r u n g. Bei der Aufgabe neuen Brennstoffs auf den Rost findet stets eine Abkühlung statt, die in der Einführung des kalten Brennstoffs selbst, in dem Zutritt kalter Luft durch die Arbeitstür, in der Hemmung des Zuges durch Verschüttung des Rostes und in gewissen chemischen Vorgängen, die Wärme verbrauchen, ihren Grund hat. Bei kleinen Öfen machen sich diese Einflüsse unverhältnismäßig fühlbarer als bei großen Öfen. Dieser schädlichen Abkühlung beugt man – abgesehen von der Verwendung eines großen Ofens – vor, indem man das Brennmaterial nicht durch die Arbeitstür, sondern durch verschließbare Trichter u. dgl. im Gewölbe zuführt, indem man die Temperatur auf dem Rost immer so hoch hält, daß auch das plötzliche Aufstürzen eines großen Postens frischer Kohlen sie nicht merklich herabzudrücken vermag, und indem man durch Zuführung sekundären Windes durch die Seitenwände u. dgl. die momentane Zughemmung ausgleicht. Die Entfernung der zähen Schlacke vom Rost erreicht man vielfach dadurch, daß man sie von unten mit Wasser bespritzt. Sie wird dadurch spröde und läßt sich leicht ausbrechen. Das Ausschlacken nimmt dann nur kurze Zeit in Anspruch und ist ohne merklichen Einfluß auf den Ofengang. Wärmeverluste werden hervorgerufen durch den Eintritt frischer Außenluft in die Arbeitskammer und durch Wärmeausstrahlung. Da im Innern des Ofens bei Schornsteinzug ständig ein Unterdruck vorhanden ist, so wird während des ganzen Betriebs das Bestreben vorliegen, kalte Außenluft einzusaugen. Dem kann man steuern durch sorgfältiges Verschmieren und Verkitten der Fugen und Risse an den Türen und in den Wänden. Hierdurch und durch einen starken Ausbau des Ofens im Gewölbe und in den Seitenwänden wird auch die Wärmeausstrahlung auf ein geringes Maß eingeschränkt. Besondere Sorgfalt ist auf die Warmhaltung des Herdes zu verwenden. Die früher vielfach übliche Kühlung des Herdes ist unvorteilhaft. Bei den neuen großen Öfen ist es gebräuchlich, das Fundament des Herdes aus einem Schlackenblock oder aus sonst einem massiven Material herstellen und darauf den eigentlichen Quarzherd zu errichten.

D i e E i n s c h r ä n k u n g a l l e r A r b e i t e n, w e l c h e e i n e A b k ü h l u n g d e s O f e n s i m G e f o l g e h a b e n. Der diesbezüglichen Maßregeln bei der Bedienung der Feuerung wurde bereits oben gedacht. Auf andere sei im folgenden noch hingewiesen. Die Beschickung des Ofens besteht aus gerösteten Erzen mit oder ohne Zuschlag von quarziger bzw. kalkiger Natur. Im Interesse einer guten Wärmeausnutzung ist es nun nicht richtig, das heiße Röstgut erst wieder erkalten zu lassen, ehe man es in den Schmelzofen bringt. Man muß im Gegenteil darauf bedacht sein, die dem Röstgut innewohnende Wärme auszunutzen, indem man es vom Röstofen direkt in die Beschickungstrichter der Flammöfen abliefert, wo es, in großen Massen zusammenliegend, seine hohe Temperatur ziemlich gut festhält. Je heißer das Gut auf den Herd gelangt, umso geringer wird natürlich auch dessen Abkühlung sein. Man findet es oft sogar zweckmäßig, bei sehr schwefelreichen Erzen, die beim Rösten von selbst brennen, die quarzigen Zuschläge durch den Röstofen mit durchlaufen zu lassen, um sie auf diese Weise vorzuwärmen und gleichzeitig mit den Erzen gut zu mischen. Für den Röstbetrieb erweist sich das Verfahren nur als vorteilhaft. Das Aufgeben der Beschickung erfolgte bei den alten Öfen direkt auf den Herd. Diese Betriebsweise hatte zur Folge, daß sich das Erz schwer über den Herd verteilte, vielmehr festklebte und darum schwer einschmolz. Das Abebenen bei offenen Türen

wirkte stark abkühlend. Gegen diesen Übelstand fand sich eine wirksame Hilfe dadurch, daß man den Ofen niemals ganz entleert, sondern immer einen Steinsumpf von 10—20 *cm* Tiefe darin beläßt. Beim neuen Beschicken fällt also das Erz gar nicht auf den Herd, sondern auf den flüssigen überhitzten Stein. Das Erz verteilt sich jetzt, zumal wenn es noch heiß war, leicht über den Herd, so daß ein Abebenen meistens unnötig, ein Ankleben aber ausgeschlossen ist. Die Temperatur des flüssigen Steines ist so hoch und seine Menge im Vergleich zu der neuen Aufgabe so groß, daß er ohne Gefahr des Erstarrens einen großen Teil Wärme an diese abgeben kann. Andere große Wärmemengen bezieht die neue Beschickung aus den hocherhitzten Gewölben und Seitenwänden. In kurzer Zeit ist das Einschmelzen beendet. Die von der Feuerung neu zuströmende Wärme dient jetzt dazu, Ofen und Inhalt wieder auf die vorige hohe Temperatur zu bringen und die Aufnahme neuen Erzes vorzubereiten.

Gewisse Bedenken gegen dieses Verfahren konnte vorerst die Annahme erregen, daß der Quarzherd weder in chemischer noch in mechanischer Beziehung der Aufstapelung so gewaltiger Massen hocherhitzten flüssigen Steines werde standhalten können. Man war darauf gefaßt, daß der Herd bald, durchlöchert und durchbrochen, in kürzester Zeit obenauf schwimmen werde, womit natürlich auch die Außerbetriebsetzung des Ofens erforderlich gewesen wäre. Es hat sich aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Ein einmal gut aufgebrachter Quarzherd ist von fast unbegrenzter Haltbarkeit, wenn er nur ständig mit Stein bedeckt gehalten wird. Die früher fast nach jeder Charge notwendigen Ausbesserungsarbeiten am Herd, die stets eine erhebliche Abkühlung des Ofens herbeiführten, fallen zum großen Teil weg und werden höchstens alle 4—6 Wochen einmal vorgenommen. Es ist nicht der Stein, welcher den Herd angreift, sondern es sind die Metalloxyde der Beschickung, die zu diesem Angriff bei der früheren Methode des direkten Aufstürzens auf den Herd die beste Gelegenheit fanden. So bildet das Steinbad den wirksamsten Schutz für den Herd.

Eine andere Gefahr liegt in dem Eindringen von Stein zwischen den Herdrand und die Seitenwände des Ofens, womit unbedingt ein Auftreiben des Herdes oder ein Durchbruch der Seitenwand verbunden sein muß. Diese Gefahr läßt sich durch sorgfältige und kräftige Ausführung des Mauerwerks, durch schwere Verankerung, Versteifung und Stützung des ganzen Ofens umgehen und dadurch, daß man den Herd so weit vertieft, daß der Stein nicht an die gefährliche Übergangsstelle zwischen Herdrand und Seitenwand herangelangen kann. Um die Abnutzung der Seitenwände der Flammöfen herabzusetzen, gibt man in neuerer Zeit einen Teil der Beschickung durch an den Seiten des Gewölbes angebrachte Öffnungen auf, so daß die Seitenwände stets mit Beschickung bedeckt sind. Mit gutem Erfolge verwendet man hierzu Material von bis zu 7—8 *cm* Stückgröße. Über die Frage, wer zuerst auf die Idee dieses Verfahrens gekommen ist, tobte lange Zeit ein heftiger Patentstreit in den Vereinigten Staaten.

Der Abstich des Steines richtet sich nach dem jeweiligen Bedarf der Bessemerei; er erfolgt entweder direkt in den Konverter oder in ein eisernes Zwischengefäß von 6—8 *t* Inhalt, ohne Störung des Flammofenbetriebs, besonders aber ohne eine merkliche Abkühlung des Ofens. Der Stein hält 40—45% *Cu*. Die Schlacke wird periodisch gezogen, gewöhnlich alle 4^h. Man legt keinen Wert darauf, die Schlacke vollständig zu entfernen, sondern will gewissermaßen nur genügenden Raum für neue Beschickungen schaffen. Die Schlacke fließt in der Nähe des Fuchses durch eine Türöffnung, welche gegen den Eintritt von kalter Luft vollkommen geschützt ist, in ein größeres Zwischengefäß zum Auffangen mechanisch mitgerissenen Steines und wird nach dem Austreten aus diesem Gefäß granuliert. Die jeweilig abgezogene Schlackenmenge beträgt 40—60 *t*, das Ziehen dauert 15—50′. Die aus dem Ofen fließende Schlacke hat eine Temperatur von etwa 1120°. Bei den allerneuesten Öfen von 53 *m* Länge läuft die Schlacke kontinuierlich ab wie beim Schachtofen. Angaben über Hauptdimensionen und konstruktive Einzelheiten sowie über die Arbeitsführung an den Öfen finden sich in einem Bericht von C. OFFERHAUS (*Engin-Mining Journ.* **1908**, 1189; *Metallurgie* **1908**, 545).

L. D. RICKETTS berichtet ausführlich über den Flammofenbetrieb mit Ölfeuerung (Bull. of Inst. Min. and Metallurgy 1909; *Metallurgie* **1911**, 754) in Cananea in Mexico. Die Öfen sind fast genau so eingerichtet wie die für Kohlenfeuerung; nur hat man das Gewölbe von der Feuerbrücke ab auf eine Länge von 9 *m* etwas höher legen müssen, um es gegen Zerstörung zu schützen. Das Öl tritt durch 4 Brenner unter einem Druck von 56,7 *kg* (= 5,49 *Atm.*) in den Feuerkasten. Die Feuerbrücke ist die gleiche wie bei der Kohlenfeuerung. Im Monat April 1910 schwankte die Tagesleistung (24^h) des Ofens zwischen 219,54 und 256,8 metrischen *t*; der Ölverbrauch belief sich dabei auf 35 192 bzw. 37 842 *l*, d. s. 142—160 *l* pro 1 *t*. Da die Abhitze der Flammöfen zur Feuerung von Sterlingkesseln benutzt wird, so sind davon noch 70 *l* Öl pro 1 *t* im Mittel abzuziehen, so daß auf 1 *t* Schmelzgut nur 72 bzw. 90 *l* Öl kommen. Der Stein hält 32,0% *Cu*, die Schlacke 0,45% *Cu*. Die Feuerung mit Rohöl arbeitet sparsamer als die Kohlenfeuerung sowohl in bezug auf die Anschaffungskosten des Brennstoffs selbst wie auch in Hinsicht auf Arbeitslöhne und Ofenreparaturen. In neuester Zeit verwendet man als Brennmaterial auch Kohlenstaub, der ebenso wie das Öl unter starkem Druck eingeblasen wird. Die Einrichtung soll sehr erfolgreich arbeiten und eigentlich erst die Verlängerung des Flammofens bis auf 53 *m* ermöglicht haben.

Der Flammofenprozeß ist durch diese Neuerungen auf eine sehr hohe Stufe der Leistungsfähigkeit gebracht worden. Der Brennstoffverbrauch überschreitet nicht mehr wesentlich denjenigen beim Schachtofenschmelzen. Der Flammofen braucht keine kostspielige Gebläseanlage; es fallen keine Ofensauen; dagegen ist die Schlacke kupferreicher als beim Schachtofenbetrieb. Dieser Nachteil ist besonders dann zu berücksichtigen, wenn die verarbeiteten Kupfererze edelmetallreich sind oder wenn edelmetallreiche Erze als kieselsäurereicher Zuschlag verwendet werden. Da der Edelmetallverlust, wenn auch nicht ganz, so doch immer nahezu proportional dem

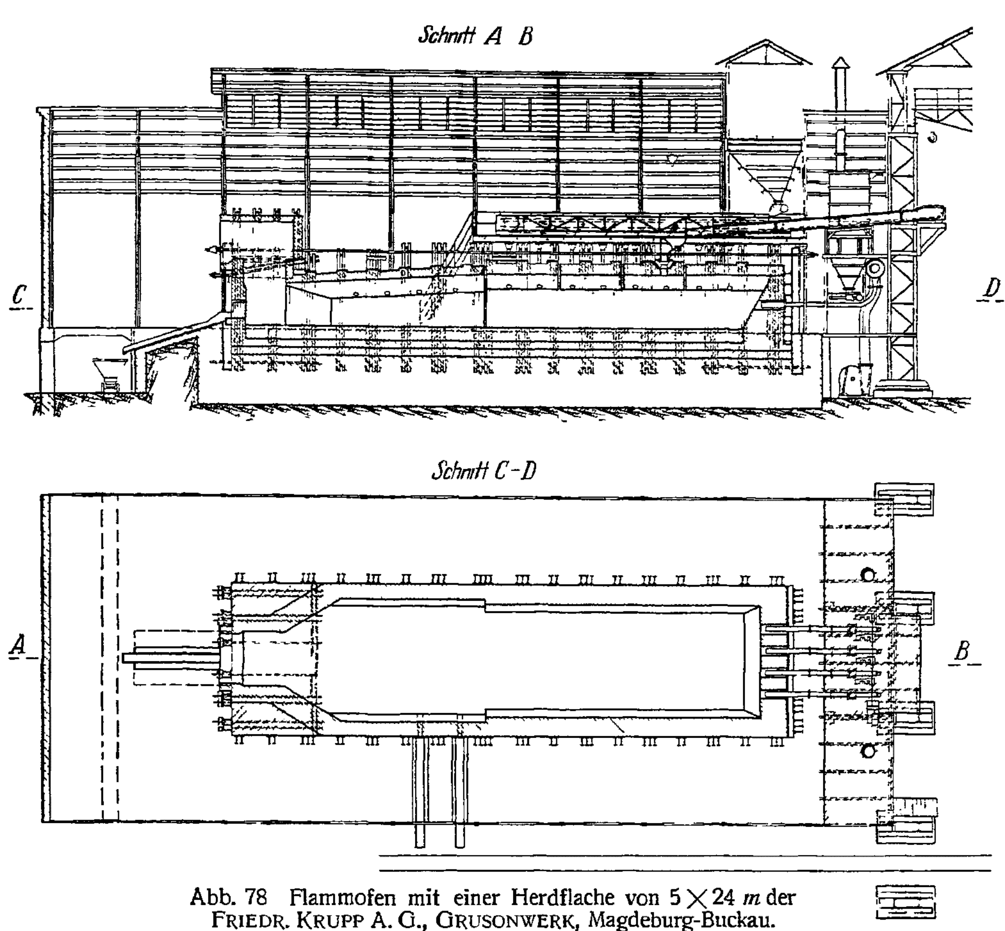


Abb. 78 Flammofen mit einer Herdfläche von 5 × 24 *m* der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.

Kupfergehalte ist, so bedeutet jedes Zehntelprozent Kupfer, das in den Schlacken beim Flammofenprozeß mehr enthalten ist als beim Schachtofenprozeß, nicht des Wertes verlorengehenden Kupfers wegen, sondern des in diesem Kupfer enthaltenen Edelmetallwertes wegen einen bedeutenden Verlust beim Flammofenprozeß. Als weiterer Nachteil bleibt die Entbindung großer Mengen von Schwefeldioxyd ins Freie bestehen, ein Umstand, welcher der Einführung dieser Öfen in Kulturländern Schwierigkeiten bereitet.

Die Abb. 78 zeigt einen großen Flammofen für das Erzschmelzen, den die Firma FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau, für SKELLEFTEA GRUVAKTIEBOLAG, Stockholm, gebaut hat (s. Arsen, Bd. I, 597). Die Erze von Boliden sollen in diesem Ofen auf einen Rohstein verarbeitet werden, der einer Bessemerei zugeführt wird. Das Erz hat folgende Zusammensetzung: 2,7% *Cu*, 10,0% *As*, 31% *S*, 32% *Fe*, 17,4% SiO_2, 2,6% Al_2O_3, 0,6% *CaO*, 14 *g/t Au*, 50 *g/t Ag*. Der tägliche Durchsatz des Ofens soll 500 *t* Erz betragen. Der zu erschmelzende Rohstein soll folgende Zusammensetzung haben: 12% *Cu*, 28% *S*, 60% *Fe*. Der Schlacke will man folgende Zusammensetzung geben: 43,2% *FeO*, 42,1% SiO_2, 10,0% *CaO*, 4,6% Al_2O_3. Die Schmelzbeschickung soll bestehen aus 100 *t* Rostgut, 13 *t* Kalkstein, 12 *t* Quarz.

Ausführliche Angaben über Abmessungen, Leistungsfähigkeit von Flammöfen verschiedener Art s. BORCHERS, Hüttenbetriebe I, 1915, 146, 147.

2. Die Weiterverarbeitung des Rohsteines auf Schwarzkupfer.

Der Gang dieser Weiterverarbeitung des Rohsteines nach dem Flammofenverfahren ist oben schon kurz charakterisiert worden. Er besteht aus dem Rösten des Rohsteines, dem Verschmelzen des gerösteten Rohsteines in Flammöfen auf Konzentrationsstein, dem Rösten des Konzentrationssteines und dem Verschmelzen desselben auf Schwarzkupfer.

Bei diesem Prozesse kann in der oben schon angegebenen Art und Weise aus den daselbst angeführten Gründen eine Verminderung der Arbeiten dadurch erfolgen, daß man den gerösteten Rohstein direkt auf Schwarzkupfer verschmilzt, oder eine Vermehrung derselben dadurch, daß man den gerösteten Rohstein auf einen Zwischenstein verschmilzt, der nach seinem Abrösten einem Verschmelzen auf Konzentrationsstein unterworfen wird. Man kann nun das Rösten des Konzentrationssteines und sein Verschmelzen auf Schwarzkupfer zu einem einzigen Prozeß vereinigen, dem Röstschmelzen (englisch: roasting), welche Vereinfachung auch bei der Erzeugung der Zwischensteine in Anwendung gebracht werden kann. Ebenso kann die Verarbeitung des Konzentrationssteines nicht auf Schwarzkupfer, sondern in einem Prozesse in demselben Ofen auf raffiniertes Kupfer erfolgen, direkter Prozeß. Dieser Prozeß der Weiterverarbeitung der Rohsteine im Flammofen wird auch für die Weiterverarbeitung der Rohsteine des Schachtofenprozesses vielfach in Anwendung gebracht.

Der gewöhnliche Flammofenprozeß erfolgt nach folgendem Schema:

Rohstein (Stein I mit 33% *Cu*)
|
Rösten
|
Schmelzen

Weißmetall (Stein II mit 75% *Cu*) | Röstschmelzen	(Metallschlacke (30% SiO_2, 1% *Cu*) zum Erzschmelzofen zurück
Schwarzkupfer (98% *Cu*) | Raffinieren	Schlacke (33% SiO_2, 20% *Cu*) zum Erzschmelzen zurück oder zum Schmelzen auf Kupfer II. Qualität
Raffinad-Kupfer (99% *Cu*)	Raffinierschlacke (40% SiO_2, 45% *Cu*) zum Schmelzen auf Weißmetall oder zum Schmelzen für sich allein

a) Die Röstung der Kupfersteine. Der Zweck und die chemischen Vorgänge der Röstung der Rohsteine sind die gleichen, wie sie bei der Erzröstung angegeben sind. Die Menge des zu entfernenden Schwefels richtet sich darnach, wie weit man den Kupfergehalt des Rohsteins in dem zu erschmelzenden Steine konzentrieren will. Will man Rohkupfer erzeugen, so röstet man den betreffenden Stein nicht tot, so daß nur eine Reduktion der gebildeten Oxyde im Flammofen nötig wäre, sondern nur so weit ab, daß im gerösteten Steine Oxyde und unzersetzte Schwefelmetalle in dem Maße vorhanden sind, daß bei ihrer Reaktion aufeinander Rohkupfer fällt, oder man röstet einen Teil des Steines möglichst weitgehend ab und gibt ihm beim Schmelzen eine entsprechende Menge ungerösteten Stein zu, so daß in der Beschickung das Verhältnis Oxyd zu Sulfid derart ist, daß sich beim Verschmelzen durch die entsprechenden Reaktionen Schwarzkupfer ergibt. Die Röstvorrichtungen sind die gleichen, wie sie bei der Röstung der Erze angegeben sind. Will man die Röstgase auf Schwefelsäure zugute machen, so verwendet man Schachtöfen und Gefäßöfen. Anderenfalls benutzt man Flammöfen mit Handbetrieb oder maschinellem Betrieb. Konzentrierte Steine, die wegen ihres hohen Kupfergehaltes leicht schmelzbar sind, werden in der Regel in Flammöfen abgeröstet.

b) Das Verschmelzen des Rohsteins. α) Das Verarbeiten des Rohsteins durch Rösten und Schmelzen. Die Vorgänge bei dem Verschmelzen des gerösteten Rohsteines sind die gleichen wie die bei der Erzarbeit und geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlaß. Die Flammöfen, die für die Verschmelzung des Rohsteines Verwendung finden, sind die gleichen, wie die beim Erzschmelzen charakterisierten kleineren Erzschmelzöfen. Die modernen großen Flammöfen kommen wegen ihrer zu großen Leistungen für das Steinverschmelzen nicht in Frage.

Als Beispiel für die Verarbeitung eines Rohsteines der Schachtofenarbeit möge der Mansfelder Betrieb der Verarbeitung der Rohsteine von dem Schachtofenprozeß auf Kupfer besprochen werden

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß der Mansfeldsche Kupferhüttenbetrieb in der Hauptsache Kupferschiefer, Dachberge, Sanderze u. dgl im Schachtofen auf einen Rohstein von durchschnittlich 40% *Cu* und 24% *S* verschmilzt Die teilweise Abröstung des Rohsteins erfolgt ausschließlich in Kilns Die Kilns sind zu Blöcken oder Gruppen von 10–18 Einheiten vereinigt Die Röstgase mit 4–5 *Vol*-% SO_2 werden in einem für die ganze Gruppe gemeinsamen Kanal vereinigt, nach dem zugehörigen Bleikammersystem geführt und hier auf eine Kammersäure von 48–52° *Bé* verarbeitet Im Jahre 1914 (FRANKE, *Metallurgie* **1914**, 703) waren im ganzen vorhanden auf Eckardthütte 72 Kilns und 5 Bleikammersysteme mit zusammen 21 280 m^3 Inhalt und auf Kupferkammerhütte 90 Kilns mit 6 Systemen von insgesamt 20 450 m^3 Inhalt Jedem System ist je ein GAY-LUSSAC- und ein Gloverturm zugeteilt Man sucht auf etwa 13% *S* abzurösten Zu dem Zweck muß ein Teil des Röstes ein zweites Mal durchgesetzt werden Ein Ofen setzt in 24h 1,3–1,5 *t* Rohstein durch, 1 *t* Rohstein liefert dabei im Mittel 1,05 *t* Röst und 0,4–0,5 *t* Rohsäure von 50° *Bé*

Der teilweise abgeröstete Stein wird im Flammofen konzentriert oder – nach Mansfelder Bezeichnung – gespurt. Die Einrichtung der Spuröfen bietet nichts Besonderes Es sind Flammöfen von geringen Abmessungen mit Quarzherd und Kohlen- bzw Halbgasfeuerung Die chemischen Vorgänge beim Spuren sind ganz ähnlich denjenigen beim Erzschmelzen im Flammofen, nur daß man hier die Fremdmetalle, wie *Fe*, *Zn* u dgl, durch Verschlackung, Verflüchtigung u s w tunlichst ganz zu entfernen und ein fast reines Schwefelkupfer (Cu_2S) mit den angereicherten Edelmetallen zu erzeugen sucht Die zur Verschlackung nötige Kieselsäure wird teils dem Herd entnommen, teils wird sie in Form von Sanderzen oder auch eigentlichem Sande zugesetzt Dieser Zusatz beträgt 7–10% vom Gewicht der Beschickung Der einmalige Einsatz pro Ofen stellt sich je nach der Größe auf 3–5 *t* Röst Auf Eckhardt-Spurhütte stehen 9 und auf Kupferkammer Spurhütte 10 Öfen Über die durchschnittliche Leistung, das Ausbringen und den Kohlenverbrauch gibt die nachstehende Aufstellung Aufschluß

	Ofenleistung in je 24h *t* Röst	Ausbringen je 1 *t* Röst		Steinkohlenverbrauch pro *t* Röst *kg*
		t Spurstein	*t* Spurschlacke	
Eckhardt-Spurhütte	14,7	0,505	0,524	382
Kupferkammer-Spurhütte	19,3	0,515	0,526	405

Die Erzeugnisse der Spurarbeit sind Spurstein, Spurschlacke und die Reaktionsgase (SO_2) Der Spurstein wird in Mansfeld auf genau 74–75% *Cu* angereichert Eine geringere Konzentration würde die spätere Raffination und eine höhere Konzentration den Entsilberungsprozeß nach ZIERVOGEL stören Stein mit mehr als 75% *Cu* zeigt regelmäßig mehr oder minder beträchtliche Ausscheidungen von metallischem *Ag*, das nach dem ZIERVOGEL-Prozeß nicht wieder gewonnen werden kann, sondern im Raffinat verbleibt Die Schmelzer beurteilen die Haltigkeit des Steines nach dem Aussehen einer Löffelprobe auf 1% *Cu* mit großer Sicherheit Das Abstechen des Steines und der Schlacke erfolgt durch eine seitliche Öffnung Die Schlacke wird in terassenartig aufgestellten eisernen Töpfen aufgefangen, um mechanisch mitgerissenem Stein Gelegenheit zum Absitzen zu geben Der Stein wird auf ein eisernes Bett übergeleitet Man ist bemüht, dünne Platten zu erhalten, da erfahrungsgemäß bei dicken (langsamer abkühlenden) Stücken ebenfalls sehr häufig Ausscheidungen von metallischem *Ag* zu beobachten sind Die Spurschlacke ist ein Singulosilicat von nachstehender mittlerer Zusammensetzung

SiO_2	25,7%	*MgO*	0,33%	*ZnO*	8,75%	*MnO*	2,1 %
Al_2O_3	4,0%	*FeO*	48,8 %	*NiO*	0,15%	*Cu*	3,6 %
CaO	4,0%	*PbO*	0,23%	*CoO*	0,45%	*Ag*	0,007%
						S	0,32 %

Die Reaktionsgase, die natürlich sehr reich an SO_2 sind, entweichen durch hohe Schornsteine ins Freie

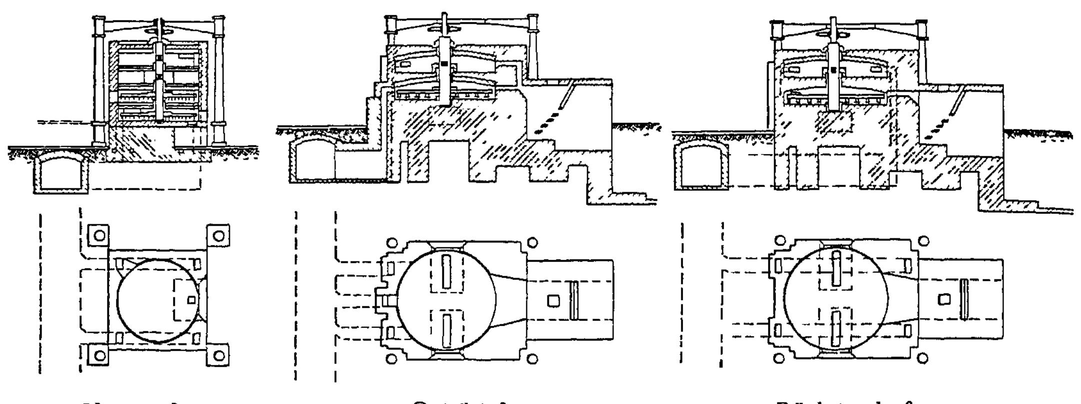
Die Silberextraktion durch den ZIERVOGEL-Prozeß Der Spurstein wird zur Gewinnung seines Silbergehalts dem ZIERVOGEL-Prozeß unterworfen Das Prinzip dieses Prozesses besteht darin, daß man die Sulfide des *Fe*, *Cu*, *Ag* durch vorsichtiges oxydierendes Rösten der Reihe nach in die entsprechenden Sulfate und letztere durch Erhöhung der Temperatur ebenso der Reihe nach in die Oxyde überführen kann Es liegt also die Möglichkeit vor, aus einem solchen Gemisch von Sulfiden schließlich die unlöslichen Oxyde des *Fe* und *Cu* zu erhalten, während gleichzeitig das *Ag* noch als wasserlösliches Sulfat vorhanden ist Verunreinigungen an *Pb*, *Bi*, *As*, *Sb* und anderen Metallen stören den Prozeß.

Der Stein wird in grobe Stücke zerschlagen und in Kugelmühlen auf die Feine Nr 13 (13 Maschen auf das laufende *cm*) gebracht, verwogen und geröstet Man unterscheidet ein Vor-, Gut- und Nachrösten Für jede dieser Operationen sind auch besondere Öfen vorgesehen

Die Vorröstöfen sind Schachtöfen mit mechanischer Krählvorrichtung, da der Schwefelgehalt des aufgegebenen Gutes zur Aufrechterhaltung der Rösttemperatur genügt.

Die vorhandenen alten Öfen dieser Art setzen in 5 Chargen innerhalb 24h je 15 *t* Spursteinmehl durch Ein neuerbauter 6herdiger Ofen mit automatischem Betrieb leistet täglich 22 *t* Die Röstgase werden in einem Kammersystem auf Schwefelsäure zugute gemacht Das Röstgut aus den Vor-

röstöfen besteht aus unzersetzten Sulfiden, Oxyden und Sulfaten des *Fe* und *Cu*, namentlich aus Cu_2O und $CuSO_4$. Eine Zersetzung des Ag_2S hat noch nicht stattgefunden. Dieses Material geht nach ev. vorhergehender nochmaliger Zerkleinerung in Kugelmühlen nach den Gutröstöfen. Diese sind verbesserte PARKES-Öfen mit Steinkohlenfeuerung und mechanischer Krählvorrichtung. Ein Ofen setzt in 24^h reichlich 17 *t* Röstmehl bei einem Kohlenverbrauch von 11,8% vom Gewicht der Beschickung durch. In den Gutröstöfen vollzieht sich die Oxydation der noch vorhandenen Oxydulverbindungen (Cu_2O) zu Oxyden sowie die Zersetzung der Sulfate des *Cu* und *Fe*. Ag_2S wird in Sulfat übergeführt. Das fertige Rostgut wird nun der Auslaugung mit heißem Wasser, welches mit H_2SO_4 angesäuert ist, unterworfen. Aus den Laugen wird das *Ag* mit *Cu* gefällt. Die gelaugten Rückstände sind noch ziemlich silberhaltig (etwa 0,025% *Ag*). Sie werden deshalb nach dem Trocknen einer zweiten Röstung in den Nachröstöfen (ebenfalls PARKES-Öfen) unterzogen und nochmals gelaugt. Die Rückstände vom zweiten Laugen halten noch gegen 0,016% *Ag*, womit man sich begnügen muß. Die 3 Ofentypen sind schematisch in den Abb. 79–81 im Schnitt und Grundriß dargestellt.



Vorröstofen. Gutröstofen. Rückstandsofen.

Abb. 79–81. Röstöfen der Entsilberungsanstalt auf Gottesbelohnungshütte.

Reduktion zu Schwarzkupfer. Die Zusammensetzung der entsilberten Rückstände war nach FRANKE (l. c.) in 1913 im Jahresdurchschnitt:

Cu 73,20% ; *Ag* 0,016% ; *Pb* 0,65% ; *Ni* 0,40% ; *Co* 0,11% ; *S* 0,68%.

Die Rückstände werden sorgfältig getrocknet und dann mit etwa 8% ihres Gewichts Steinkohle gemengt. Man läßt sie dann noch einige Zeit lagern und bringt sie später in die Beschickungstrichter der Reduktionsöfen, von wo aus sie nach Erfordern in die Öfen selbst eingeführt werden können. Die Reduktionsöfen sind Flammöfen von etwa 11 *t* Fassungsvermögen. Sie haben einen Quarzherd und werden mit Steinkohlen gefeuert. Die Reduktion beginnt bald nach dem Einsetzen der neuen Post, sobald diese eben die erforderliche Temperatur erreicht hat. Man erhält ein Bad von Schwarzkupfer, das nun in demselben Ofen raffiniert wird.

Eine ausführliche Beschreibung über die Röstvorgänge beim ZIERVOGEL-Prozeß hat der ehemalige Hüttendirektor STEINBECK in der preußischen Ministerialzeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Bd. IX, Abt. B, veröffentlicht.

In neuester Zeit hat man den Prozeß auf den Mansfelder Werken derart umgestaltet, daß man den Flammofenprozeß wegfallen läßt und den Rohstein in einer neu errichteten Bessemereianlage auf Schwarzkupfer, das zur Elektrolyse kommt, oder auf Kupferkonzentrationsstein in einer Konzentration, wie sie der ZIERVOGEL-Prozeß benötigt, verbläst, der diesem Prozeß zugeführt wird.

β) Verarbeiten des Rohsteins durch Röstschmelzen. Dieses Verfahren war vor der Einführung des Kupferbessemerprozesses in England und Amerika ganz allgemein üblich. Es hat sich auch jetzt noch auf vielen Hütten zu erhalten gewußt, obwohl ihm besondere Vorteile nicht nachzurühmen sind. Nach diesem Verfahren wird der Rohstein geröstet und im Flammofen auf Konzentrationsstein verschmolzen. Der letztere wird abgestochen, nach dem Erkalten in grobe Stücke zerschlagen und nun durch Röstschmelzen auf Schwarzkupfer verarbeitet. Das Röstschmelzen — in England und Amerika roasting genannt — besteht darin, den Stein abwechselnd und wiederholt erst einem oxydierenden Einschmelzen (Rösten) und darauf bei höherer Temperatur einem Reaktionsschmelzen zu unterwerfen. Die Ausführung des Prozesses erfolgt in gewöhnlichen Flammöfen, deren Feuerbrücke mit Kanälen zur Vorwärmung der Oxydationsluft versehen ist. Aus schlitzartigen Öffnungen an der oberen Seite der Brücke tritt dann die Luft in die Erhitzungskammer. Der Herd besteht aus Quarzsand, die Heizung erfolgt mit Kohlen. Der Stein wird in großen Stücken —

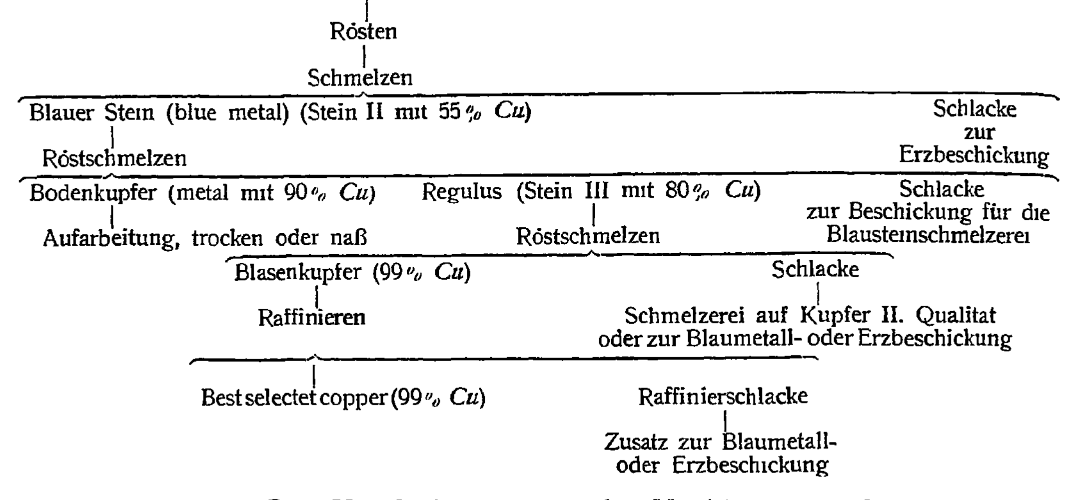
bis zu 150 *kg* schwer — durch eine seitliche Öffnung in den Herd eingebracht, wobei man zwischen den einzelnen Stücken kleine Zwischenräume ausspart, um der Oxydationsluft den Zutritt und Durchgang zu erleichtern. Der Stein wird nun unter Luftzutritt allmählich bis zum Weichwerden erhitzt und ganz langsam eingeschmolzen, so daß er tropfenweise auf den Herd herabrieselt und dabei ständig der oxydierenden Einwirkung der Luft ausgesetzt ist. Ein erheblicher Teil der Sulfide wird dabei in die entsprechenden Oxydule bzw. Oxyde unter Entbindung von SO_2 umgesetzt. Das Einschmelzen nimmt 6—8^h in Anspruch. Hierauf werden die Ofentüren geschlossen, und die Temperatur wird gesteigert. Infolgedessen tritt eine lebhafte Reaktion zwischen den oxydischen und sulfidischen Verbindungen und eine Verschlackung des *Fe* ein, wie beispielsweise nach den folgenden Gleichungen: $2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2$; $FeO + SiO_2 = FeSiO_3$. SO_2 entweicht aus der Masse unter lebhaftem Aufbrausen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Schlacke abgezogen, und das Spiel wiederholt sich. Man läßt die Masse bis zum Erstarren abkühlen und schmilzt von neuem oxydierend ein. Bei dem folgenden Reaktionsschmelzen tritt nun auch das Cu_2O in Wirkung, das sich in dem metallischen *Cu* bei der vorhergehenden Schmelzung gelöst und mit ihm zu Boden gesetzt hatte. Das Endprodukt ist ein Schwarzkupfer mit etwa 98% *Cu*. Es enthält nach SCHNABEL noch 0,5—0,8% *Fe*, 0,1—,03% *S*, 0,7—1,0% *Sn*, *Sb* und 0,5% *O*. Es wird in England blister copper genannt, weil es stark mit Blasen durchsetzt ist. In England beträgt der Ofeneinsatz 3—4 *t* und die Chargendauer etwa 24^h; in Amerika arbeitet man mit höheren Einsätzen, 8 *t* und mehr; dementsprechend vergrößert sich aber auch die Chargendauer ganz erheblich. Der Kohlenverbrauch steigt bis auf 60%. Die Schlacke ist sehr reich an *Cu*; sie wird beim Konzentrationsschmelzen zugesetzt. Das SO_2 geht vollständig ins Freie.

γ) Der direkte Prozeß. Dieses Verfahren beruht zwar auf ähnlichen chemischen Vorgängen wie das Röstschmelzen, bedeutet aber diesem gegenüber eine erhebliche Vereinfachung und Verbilligung. Rösten und Reaktionsarbeit werden hier in getrennten Apparaten vorgenommen. Ein Teil des Konzentrationssteins wird nach vorhergehender Zerkleinerung in rotierenden Zylinderöfen von etwa 2 *m* Durchmesser und 18 *m* Länge auf etwa 2% *S* abgeröstet. Ein Ofen setzt in 24^h 10 *t* Stein bei 10% Kohlenverbrauch (nur für Heizzwecke) durch. Das Röstgut wird dann im richtigen Verhältnis mit rohem Konzentrationsstein gemischt und im Flammofen der Reaktionsarbeit unterworfen. Nach der Gleichung $Cu_2S + 2\,CuO = 4\,Cu + SO_2$ benötigt man an rohem Stein und Röstgut genau dieselben Gewichte. Man zieht es indessen vor, das genaue Verhältnis durch Probeschmelzungen in kleinen Tiegeln festzustellen. Die Ausführung des Prozesses erfolgt in gewöhnlichen Flammöfen. Sobald das Gemisch auf die erforderliche Temperatur (nach 4—5^h) gebracht worden ist, tritt die Umsetzung zwischen den Sulfiden und Oxyden in heftiger Weise ein, so daß leicht flüchtige Verunreinigungen, wie *Sb*, *As* u. dgl. schnell und fast vollständig entfernt werden. Nach Beendigung der Reaktion wird stärker gefeuert, die Schlacke abgezogen und das erhaltene Schwarzkupfer in demselben Ofen raffiniert. Ein Ofen setzt in 24^h 15 *t* Gemisch in Raffinat um. Das Verfahren ist also in seiner Leistungsfähigkeit dem Röstschmelzen weit überlegen, welches in derselben Zeit noch nicht den dritten Teil an Blasenkupfer erzeugt. Auch ist der Schlackenfall und damit der Metallverlust beim direkten Prozeß weit geringer als beim Röstschmelzen. Das Verfahren ist auf den Werken der CAPE COPPER CO. LTD. von NICHOLS und JAMES ausgearbeitet worden. In Mansfeld hat man eine Zeitlang das Anodenkupfer für die Elektrolyse auf diese Weise hergestellt. Nach SCHNABEL ist das Verfahren auch für kupferärmeren Stein anwendbar.

δ) Der Extra- oder Selecting-Prozeß. Dieser dient dazu, aus sulfidischen Erzen ein hochwertiges Kupfer, best selected copper, zu erzeugen. Dies erreicht man mit Hilfe zweier Mittel, indem man die Konzentration des Kupfersteins langsamer als beim gewöhnlichen Prozeß durchführt und indem man auf Bodenkupfer,

bottoms, schmilzt. Man führt für den letzten Zweck das Röstschmelzen so aus, daß neben dem konzentrierten Kupferstein etwas metallisches Kupfer, bottoms, Bodenkupfer, fällt. Dieses nimmt die Hauptmenge der unangenehmen Verunreinigungen in sich auf und reinigt dadurch den Konzentrationsstein, der nunmehr auf best selected copper weiter verarbeitet werden kann, während das Bodenkupfer zur Herstellung von Kupfer II. Qualität Verwendung findet.

Der Extraprozeß selbst wird nach folgendem Schema durchgeführt:



IV. Der Kupferbessemer- oder Verblaseprozeß.

Man hat zwar versucht, im Konverter Erze auf Kupferstein bzw. Schwarzkupfer zu verblasen, aber es hat sich gezeigt, daß die hierbei entstehenden großen Mengen von Schlacke bei einem Konverter mit saurer Ausfütterung letztere sehr schnell verbrauchen und dem Konverter zuviel Wärme entziehen. Man verwendet das Verfahren daher nur zum Verblasen von Rohsteinen.

Das Verblaseverfahren zur Verarbeitung des Rohsteins auf Konzentrationsstein und Rohkupfer beruht darauf, daß man Luft unter erheblichem Druck durch ein feuerflüssiges Bad von Kupferstein preßt. Dadurch werden die Schwefelmetalle des Kupfers und Eisens unter Entbindung von schwefliger Säure in Kupferoxydul und Eisenoxydul verwandelt. Während sich das gebildete Kupferoxydul mit dem Eisensulfid, solange solches noch vorhanden ist, zu Kupfersulfür umsetzt, wird das gebildete Eisenoxydul durch die Kieselsäure des Konverterfutters oder durch besonders zugeschlagene Kieselsäure verschlackt. Dieser Vorgang verläuft nun so lange, bis alles Schwefeleisen in Eisenoxydul übergeführt ist, das verschlackt wird, und nur noch Kupfersulfür vorhanden ist. Darauf wird dieses zum Teil zu Oxydul oxydiert, welches mit dem vorhandenen Kupfersulfür unter Bildung von metallischem Kupfer und schwefliger Säure, $Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$, reagiert. Dieser Vorgang findet so lange statt, bis alles Kupfer als Metall vorliegt. Bläst man also hinreichend lange, so erhält man alles Kupfer als Metall. Unterbricht man den Prozeß, ehe sich metallisches Kupfer ausscheidet, so erhält man einen kupferreichen Stein, Konzentrationsstein bzw. einen eisenfreien Kupferstein, einen Feinstein. Die chemischen Vorgänge in der Bessemerbirne sind also dieselben wie beim Röstschmelzen im Flammofen, nur daß sie in schneller und gedrängter Weise und auch nicht genau in derselben Reihenfolge vor sich gehen. Das Verblasen wird in allseitig geschlossenen Gefäßen (Konvertern, Birnen) ausgeführt, die im unteren Teile mit einer größeren Anzahl von Öffnungen (Düsen, Formen) für den Eintritt der Gebläseluft und oben mit einer Öffnung zum Austritt der Reaktionsgase so wie zum Ein- und Austragen der Beschickung versehen sind. In der Ausführung ist also das Ver-

fahren dem Bessemern des *Fe* nachgebildet, mit dem es trotz vieler Verschiedenheiten auch viele Ähnlichkeiten aufweist. Der Ofen (die Birne) besteht aus einem Stahlmantel mit saurer oder basischer Auskleidung. In bezug auf Einfachheit in der Ausführung und Billigkeit des Betriebs ist der Verblaseprozeß allen anderen Prozessen dieser Art überlegen, und es ist daher klar, daß das Verfahren, nachdem die ihm anhaftenden Mängel im Laufe der Zeiten beseitigt worden sind, allmählich alle anderen Verfahren für die Verarbeitung des Rohkupfers auf Schwarzkupfer verdrängt hat.

Auf Grund der oben angegebenen chemischen Vorgänge muß man beim Verblaseprozeß 2 scharf getrennte Perioden unterscheiden. Die erste umfaßt die Überführung des Rohsteins in einen eisenfreien Konzentrationsstein, in einen Stein, der nur aus Kupfersulfür besteht, also die Beseitigung des Schwefeleisens, und die zweite die Überführung des Feinsteins, des eisenfreien Steins, in Schwarzkupfer, Bessemerkupfer, also die Beseitigung des Schwefels des Kupfersulfürs.

Die chemischen Vorgänge verlaufen gemäß den nachstehenden Gleichungen:

Erste Periode: 1. $2\,FeS + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,FeO$; 2. $2\,FeO + 2\,SiO_2 = 2\,FeSiO$.
Beide addiert: 3. $2\,FeS + 3\,O_2 + 2\,SiO_2 = 2\,FeSiO_3 + 2\,SO_2$.

Zweite Periode: 4. $2\,Cu_2S + 3\,O_2 = 2\,Cu_2O + 2\,SO_2$; 5. $Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$.
Beide addiert: 6. $Cu_2S + O_2 = 2\,Cu + SO_2$.

Die Berechnung der bei diesen Reaktionen erzielten Wärmeeffekte gibt nachstehende Zahlen:

Erste Periode: 1. $2\,FeS$ verbrauchen zur Zersetzung . . .	$2 \times 24\,000 =$	$-$ 48 000 *Cal.*
$2\,SO_2$ entwickeln bei der Bindung . . .	$2 \times 69\,260 =$	$+$ 138 520 „
$2\,FeO$ „ „ „ „ . . .	$2 \times 65\,700 =$	$+$ 131 400 „
	Summe	$+$ 221 920 *Cal.*
2. $2\,(FeO, SiO_2)$ entwickeln bei der Bindung zu $2\,FeSiO_3$	$2 \times 8900 =$	17 800 *Cal.*
	Summe	239 720 *Cal.*

Es entsteht also in der ersten Periode ein Wärmegewinn von 239 720 *Cal.*, bezogen auf 2 Mol *FeS*, das ist pro 1 *kg FeS* $\frac{239\,720}{2 \times 88}$ = rund 1363 *Kcal.* oder pro 1 *kg* verschlacktes $Fe = \frac{239\,720}{2 \times 55}$ = rund 2140 *Kcal.*

Zweite Periode: 4. $2\,Cu_2S$ verbrauchen bei der Zersetzung .	$2 \times 20\,300 =$	$-$ 40 600 *Cal.*
$2\,Cu_2O$ erzeugen bei der Bildung . . .	$2 \times 43\,800 =$	$+$ 87 600 „
$2\,SO_2$ erzeugen bei der Bildung . . .	$2 \times 69\,260 =$	$+$ 138 520 „
	Summe	$+$ 185 520 *Cal.*
5. $1\,Cu_2S$ verbraucht bei der Zersetzung .	$1 \times 20\,300 =$	$-$ 20 300 *Cal.*
$2\,Cu_2O$ verbrauchen bei der Zersetzung .	$2 \times 43\,800 =$	$-$ 87 600 „
$1\,SO_2$ entwickelt bei der Bildung . . .	$1 \times 69\,260 =$	$+$ 69 260 „
	Summe	$-$ 37 840 *Cal.*

Mithin entsteht in der zweiten Periode ein Wärmegewinn von 147 680 *Cal.*, bezogen auf 3 Mol Cu_2S, d. i. pro 1 Mol $Cu_2S = 49\,227$ oder pro 1 *kg* erschmolzenes $Cu = 387$ *Kcal.* Der Prozeß verläuft also in beiden Perioden exothermisch und liefert sich die Wärme selbst, jedoch ist die Wärmeentwicklung in der zweiten Periode ersichtlich geringer als in der ersten. Daraus ist die Lehre zu ziehen — wie es ja übrigens die Praxis schon längst beobachtet hat —, daß man den zu verblasenden Rohstein nicht zu reich (nicht über 50% *Cu*) in die Birne eintragen soll, da sonst die Gefahr des Einfrierens nicht ausgeschlossen ist. Man darf nicht vergessen, daß von den oben errechneten *Cal.* außer der Heizung des Bades selbst noch andere Wärmeausgaben bestritten werden müssen. Da ist besonders die Wärmemenge, welche für die Erhitzung der Verblaseluft benötigt wird bzw. in den Abgasen verlorengeht, und dann diejenige, welche durch Ausstrahlung verlorengeht.

Aus der Gleichung $2\,FeS + 3\,O_2 + 2\,SiO_2 = 2\,FeSiO_3 + 2\,SO_2$ geht hervor, daß auf 88 *Gew.-Tl. FeS* 48 *Gew.-Tl O* oder auf 1 *Gew.-Tl. FeS* 0,5454 *Gew.-Tl. O* verbraucht werden. Nimmt man nun das Verhältnis von *O* zu *N* in der Luft — ohne Berücksichtigung des Wasserdampfes und des CO_2 — mit 21 *Vol.-%* zu 79 *Vol.-%* und das Litergewicht dieser Gase bei 0° und 760 *mm Hg* mit 1,4292 und 1,2542 an, so erfordern 21 Volumina = 30,0 *Gew.-Tl. O* 79 *Vol.* = 99,08 *Gew.-Tl. N*, oder 0,5454 *kg O* treten mit 1,8013 *kg N* zu 2,3467 *kg* = 1,815 m^3 Luft zusammen. Das heißt: 1 *kg FeS* verbraucht zu dieser Umsetzung in *FeO* 1,815 m^3 Luft.

Nach RICHARDS-NEUMANN, Metallurgische Berechnungen, Berlin 1913, ist die mittlere spezifische Wärme von Luft, bezogen auf 1 m^3 für das Temperaturgebiet zwischen t^0 und t'^0 gleich $0{,}303 + 0{,}000027\,(t' + t)$. Um also 1,815 m^3 Luft von 20° auf 1100° (Temperatur des Bades) zu erwärmen, brauchen wir $1{,}815\,(0{,}303 + 0{,}000027 \times 1120)\,1080 = 653$ *Kcal.* Es verbleiben also von den

1370 *Kcal.* pro 1 *kg FeS* in der ersten Periode nur 715 *Kcal.* Es ist dies immer noch eine große Wärmemenge, wenn man die geringe spezifische Warme des Steines (0,14), der Schlacke (0,27) u. s. w. berücksichtigt.

Eine zweite Verlustquelle an Wärme ist in der Ausstrahlung begründet. Nach RICHARDS-NEUMANN gibt die Konverteroberfläche während des Blasens mit ziemlicher Gleichmäßigkeit etwa 50 *Kcal.* pro 1 m^2 und Minute ab, so daß beispielsweise ein Konverter mit 25 m^2 Oberfläche und 3000 *kg* Steininhalt pro 1′ 1250 *Kcal.* verlieren dürfte, wodurch die Temperatur des Steines um $\frac{1250}{3000 \cdot 0{,}14}$ = etwa 3⁰ erniedrigt wird. Um einem Einfrieren der Beschickung auf alle Fälle zu begegnen, läßt man den Stein, dessen *Schmelzp.* bei etwa 1000⁰ liegt, mit mindestens 1100⁰ einfließen. Unter diesen Umständen wird er bei Mangel jeder Wärmezufuhr immer erst in etwa 30′ zum Erstarren kommen.

Das Kupfersteinverblasen ist ein Verfahren der Neuzeit. Die ersten Nachrichten stammen aus den Sechzigerjahren des vorigen Jahrhunderts. Mit den ersten Versuchen sind die Namen LECLERC, KUPELWIESER u. a. verknüpft. Später (1878) nahm HOLLWAY die Versuche auf, ohne daß ihm jedoch ein besserer Erfolg als seinen Vorgängern beschieden war. Das Resultat war damals, daß sich zwar der Rohstein ohne besondere Schwierigkeit auf Konzentrationsstein verblasen ließ, darüber hinaus aber das Verfahren versagte. Beim Verblasen vom Feinstein auf *Cu* kam das ausgeschiedene Metall bald zum Einfrieren und verstopfte die Düsen. Der lange nicht erkannte Fehler lag darin, daß man sich allzu streng an das Vorbild des Eisenbessemerns hielt und wie bei diesem Prozeß die Düsen am Boden des Konverters anbrachte. Beim Bessemern des Roheisens ist die eingetragene Masse homogen und bleibt auch, abgesehen von den sehr geringen Schlackenmengen, die sich bilden, trotz der in ihr vorgehenden Veränderungen in sich homogen bis zum Fertigblasen. Das Eisenbad liefert bis zum letzten Augenblick aus sich selbst heraus die nötige Temperatur, um die Masse flüssig zu erhalten, indem dann, wenn keine Fremdkörper mehr vorhanden sind, die durch Oxydation Wärme entwickeln, das Eisen selbst durch seine Verbrennung ausreichende Mengen Wärme liefert, die zur Flüssighaltung der Massen benötigt werden. Anders liegen die Verhältnisse beim Verblasen von Konzentrationsstein. Hier treten bald nach dem Beginn des Blasens neben dem vorhandenen Kupferstein noch 3 Komponenten auf: Die Reaktionsgase, feuerflüssige Schlacke und feuerflüssiges *Cu.* Die Reaktionsgase entweichen und führen dabei andauernd große Wärmemengen mit sich fort. Schlacke und Metall liefern nach ihrer Bildung keine Wärme mehr, sondern müssen auf ihrer Temperatur durch die einzige Wärmequelle, den Konzentrationsstein, erhalten werden, dessen Menge zudem in stetiger Abnahme begriffen ist. Das metallische *Cu* ist infolge seiner spezifischen Schwere auf den Boden gesunken und hat sich direkt über den Düsen angesammelt, wo es von der kalten Preßluft getroffen wird. Da das Kupfer bei seiner Verbrennung zu Kupferoxydul nur verhältnismäßig wenig Wärme liefert, so muß es aus Mangel an Wärme einfrieren. Der Windstrom ist daher so zu leiten, daß er wohl den flüssigen Spurstein trifft und durchdringt, nicht aber das bereits ausgeschiedene *Cu.* Diese Aufgabe löste der Franzose MANHÈS (1880), indem er einfach die Düsen der Eisenbessemerbirne an die Seite und über den Boden verlegte. Die Frage des Verblasens des Kupfersteins war damit gelöst.

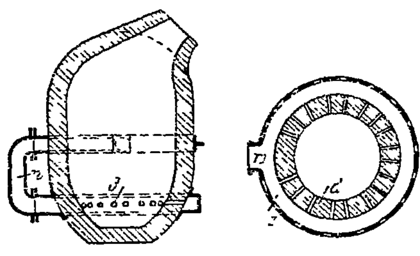


Abb. 82. MANHÈS-Konverter.

a) Verblasen des Kupfersteins im Konverter mit saurem Futter.

Man verwendete bei dem Verblasen der Kupfersteine auf Schwarzkupfer zunächst jahrzehntelang ein saures Futter, das die für die Verschlackung des Eisenoxyduls nötige Kieselsäure lieferte. Die Form des Konverters erfuhr aus praktischen Gründen eine Veränderung. Neben der Birne, wie sie MANHÈS zuerst verwendet hat, entstand der Trommelkonverter, der ebenfalls von MANHÈS zuerst verwendet wurde, der STALMAN-Konverter und der kugelförmige Konverter, wie ihn DAVID, der Mitarbeiter von MANHÈS, für einen speziellen Zweck konstruiert und in die Praxis eingeführt hat.

Der birnenförmige Konverter, der der Bessemerbirne des Eisenhüttenmannes nachgebildet ist, ist in der von MANHÈS verwendeten Form in Abb 82 dargestellt. Die Höhe beträgt 2 *m* und der größte lichte Durchmesser 1,42 *m.* Die Birne ist mit 20 Düsen *d* ausgerüstet, die etwa 15 *mm* weit

sind und in einer Ebene von 15 *cm* über dem inneren Boden rings um den ganzen Mantel angeordnet sind. Die Düsen oder Formen werden durch ein Windrohr *w* mit anschließendem Windkasten *z* gespeist. Das Windrohr ist mit der Hauptwindleitung durch Kugelgelenk od. dgl. so verbunden, daß es den Bewegungen des Konverters bequem folgen kann. In dem Windkasten sind an der Außenseite verschließbare Öffnungen angebracht, die mit den Düsen korrespondieren, so daß eine etwaige Verstopfung in den Düsen durch einen Eisenstab leicht beseitigt werden kann. Die Windpressung schwankt zwischen 300—500 *mm Hg.*

Die Vorteile des Trommelkonverters (s. auch Abb. 85 und 87) gegen den birnenförmigen Konverter sind folgende: *a)* Leichte Regulierung der Verblaseperioden durch Kippen des Konverters, indem man den Wind mehr oder weniger tief unter der Oberfläche des Bades eintreten läßt. Das Rohkupfer sammelt sich unter den Düsen an, und es kann daher keine Oxydation des Kupfers eintreten. Beim Vertikalkonverter kann man zwar die Düsen der einen Seite etwas höher in die Schmelze einführen, dann tauchen aber die anderen Düsen um so tiefer ein, und wenn man die Düsen der einen Seite etwas tiefer in das Bad einführt, dann blasen die gegenüberliegenden Düsen ins Freie, und in die unteren Düsen fließt Schmelze ein. *b)* Bei demselben Beschickungsinhalte verlangt der zylindrische Konverter eine niedrigere Windpressung als der vertikale. Es wird also an Anlagekosten gespart. *c)* Das Fassungsvermögen des Trommelkonverters kann in weiten Grenzen gehalten werden. Beim aufrechten Konverter kann man nicht über eine Grenze bezüglich des Inhaltes hinausgehen, ohne die Windpressung so erheblich zu steigern, daß der Prozeß unwirtschaftlich ist. *d)* Der Trommelkonverter benötigt einen einfacheren Stand und gestattet ein wesentlich leichteres Auswechseln der Konvertoren auf ihm. *e)* Beim Kippen werden sämtliche Düsen gleichzeitig frei, während beim Vertikalkonverter ein Teil der Düsen sich außerhalb und ein anderer Teil sich noch innerhalb des Bades befindet, so daß geschmolzener Stein in den Windkasten fließen kann.

Eine verbesserte Konstruktion der alten Birne bedeutet der PARROT-Konverter, der unter anderm auch auf den ANACONDA-Werken eingeführt war. Die Drehung des Konverters erfolgte hydraulisch. Der Windkasten ist nicht mehr um den ganzen Mantel, sondern nur um den halben herumgeführt. Die ersten Apparate hatten ein Fassungsvermögen von etwa 1130 *kg* Stein bei der Neuinbetriebsetzung und von etwa 4100 *kg* nach dem Ausfressen des Futters. Spätere Typen nahmen 3175 bzw. 7700 *kg* auf.

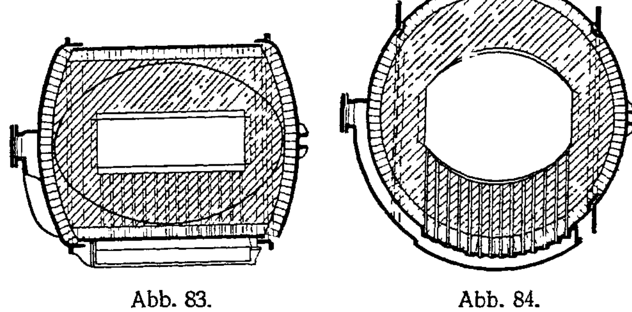


Abb. 83. Abb. 84.
Trommelkonverter nach SHELBY.

Für den Trommelkonverter entwickelten sich in den Vereinigten Staaten 2 Normaltypen, ein großer Konverter 3,80 *m* lang, 2,44 *m* ⌀ und ein kleiner 3,20 *m* lang, 2,13 *m* ⌀. Der letztere hat eine Leistung von im Durchschnitt 34 *t* Stein von 40% oder 6 Chargen bei günstigem Betriebe, u. zw. mit einer Anfangscharge von 4,7 *t*, einer Durchschnittscharge von 5,6 *t* und einer Maximalcharge von 8—9 *t*. Das Konvertergewicht ohne Futter beträgt 11,8 *t*, das Futtergewicht 25 *t*, so daß der gesamte Konverter ohne Steinfüllung ein Gewicht von 37 *t* besitzt. Die Zahlen für den größeren Konverter, der nur für große Werke, wie die WASHOE-Hütte u. s. w., in Frage kommt, sind dem Inhalte entsprechend größer. Die Einführung von solchen Normaltypen hat sich sehr vorteilhaft erwiesen, da Ersatzteile für die Konvertoren stets schnell von den liefernden Firmen zu beziehen sind.

Der STALMAN-Konverter mit rechteckigem Querschnitt besitzt 3 senkrechte Seitenwände und eine gewölbte Hinterwand. Diese Konstruktion ist veranlaßt durch das Bestreben, eine möglichst geringe Abnutzung des Futters zu erzielen. Die Hinterwand ist der Aufwallungskurve des Bades entsprechend gekrümmt. Der Windkasten umspannt den ganzen Mantel wie bei der ursprünglichen Birne von MANHÈS. Die Kippbewegung erfolgt hydraulisch. Der Konverter steht in Anwendung auf der MOUNT-LYELL-Hütte in Tasmanien. Nach STICHT (*Metallurgie* **1906**, 769) bewährt sich der Konverter ganz vorzüglich, eine Auskleidung hält 5—7 Chargen aus. Diese gute Haltbarkeit führt STICHT auf die eigenartige 4eckige Form zurück. Es sind 14 Konverter vorhanden, von denen 12 in (allerdings nicht ständigem) Betrieb stehen. Zusammen leistet die Anlage täglich 50—80 *t* Kupfer. Der Gesamtkraftbedarf für die Gebläsemaschinen und die Transportvorrichtungen dieres Anlage beläuft sich auf 300 *PS*.

Ein kugelförmiger Konverter ist von M. P. DAVID gebaut worden, in dem man neben Kupferstein auch Bodenkupfer zur Aufnahme der Fremdkörper erblasen kann. Durch einen seitlichen taschenförmigen Ansatz mit Abflußöffnung ist es möglich, das Bodenkupfer, das sich unter dem Kupferstein angesammelt hat und die Hauptmenge der Verunreinigungen der Schmelze aufgenommen hat, für sich auszugießen, um alsdann den reinen Kupferstein auf reines Schwarzkupfer verblasen zu können.

Auf eine neue und abweichende Ausführungsform des Trommelkonverters macht der Direktor der CONSOLIDATED COPPER CO. (Cananea, Mexico), SHELBY, in *Engin-Mining Journ.* **1909** (vgl. auch *Metallurgie* **1910**, 124) aufmerksam. SHELBY weist darauf hin, daß bei den allgemein angewandten Trommeln von 2400 *mm* Durchmesser und 3400 *mm* Länge das Konverterfutter sehr ungenügend ausgenutzt wird. Der Schmelzraum dieser Konverter erhält bei der Neuauskleidung einen rechteckigen Horizontalquerschnitt, bildet also einen Zylinder. Im Betrieb erweitert sich der Raum aber durch Ausfressen des Futters zu einem Ellipsoid, wie Abb. 83 zeigt. SHELBY verleiht nun dem Schmelzraum von vornherein die Gestalt eines Ellipsoids und konstruiert den Konvertermantel als Kugel

(vgl. Abb. 84). Er erreicht damit eine weit bessere Ausnutzung der Konverterauskleidung. Bei den üblichen Typen (2400 *mm* Durchmesser und 3400 *mm* Länge) ist der Raum innerhalb der Ausmauerung 10 m^3 groß, der ausgesparte Schmelzraum anfänglich 2 m^3, das Ellipsoid am Ende der Kampagne 7 m^3, die Abnutzung des Futters beträgt also 5 m^3 = 62,5% des ursprünglich vorhandenen, es verbleiben somit 37,5% des Futters ungenutzt im Konverter zurück, die ausgeschlagen werden müssen. Bei dem Kugelkonverter beträgt der Inhalt innerhalb der Ausmauerung 16 m^3, wovon auf das als Schmelzraum vorgesehene Ellipsoid 3,5 m^3 kommen. Den Rest von 12,5 m^3 nimmt die gestampfte Auskleidung ein, die dann im Verlauf des Betriebes so gut wie ganz ausgenutzt werden kann. Der Konverter ist auf verschiedenen Hütten Nordamerikas eingeführt worden.

Der Mantel des Konverters besteht bei allen Typen aus Stahlblech, das je nach der Größe des Konverters 7—20 *mm* dick ist. Für den Boden und für die Mitte verwendet man in der Regel dickere Bleche als für Helm und Haube. Zum bequemeren Einbringen des Futters ist der Mantel in mehrere Teile zerlegt. Bei der Birne unterscheidet man 3 Teile (Helm, mittlerer Teil und Boden), bei der Trommel 2 (unterer und oberer Teil). Nach der Fertigstellung des Futters werden die einzelnen Teile zusammengefügt, mit Asbest abgedichtet und durch Flanschen und Schraubenbolzen fest miteinander verbunden. Um beim Trommelkonverter das Futter an der gefährlichsten Stelle, nämlich am Hauben- und oberen Zylinderteil, festzuhalten, ist die Trennungsfuge von Ober- und Unterteil möglichst hoch über die Mittellinie gelegt worden, indem man beide Seiten von der Mittellinie ab in gerader Linie nach oben, u. zw. unter ganz geringer Neigung nach innen (6° 45'), sich fortsetzen läßt. Dadurch fällt die unangenehme Kurve an dieser Stelle weg, und die Trennungskurve wird der Einwirkung der geschmolzenen Massen entzogen. Man kann nunmehr an dieser Stelle auch ein plastischeres, weniger widerstandsfähiges Material verwenden. Die beiden Endplatten des Trommelkonverters aus Gußstahl sind fest mit der unteren Zylinderhälfte vernietet und durch 6 Rippen verstärkt. Durch diese schwere Bauart werden Verziehungen vermieden. Der äußere Umfang der Endplatte, der zum Flansch ausgebildet ist, dient als Laufring. Er gestattet, dem Trommelkonverter eine volle Umdrehung zu geben. Am unteren Teil des Konverters ist der Windkasten aus Eisenblech angebracht, aus welchem die Luft in die Düsen und anschließend in das Bad gedrückt wird. Der Windkasten umfaßt entweder den ganzen Mantel oder (bei den neueren Konstruktionen) nur einen Teil desselben. Die Hauptwindzuleitung ist mit dem Windkasten so verbunden, daß sie durch die Kippbewegung des Konverters nicht beeinflußt wird. Bei den verbesserten Trommelkonvertern besteht der rechteckige Windkasten aus einem Gußstück und ist durch Vermittlung eines starken Winkeleisens an den Konverter angenietet, so daß er selbst durch den erhitzten Konverter nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Windkasten ist so gebaut, daß er nicht über den Führungsring herausragt, so daß er nicht das Kippen des Konverters um eine volle Umdrehung hindert. Zur Windzuführung in den Konverter dienen die Düsen, die mit Hilfe eines Zwischenstückes, das überall durch Schwingbolzen einerseits mit entsprechenden Flanschen an dem Windkasten und andererseits mit den Düsenstöcken verbunden ist, aus dem Windkasten den Wind erhalten. Jede Düse trägt ein auswechselbares Kugelventil nach DYBLIE, dessen Stahlkugel auswechselbar ist. Um die ganze Düse zu entfernen, hat man nur die zwei Schwingbolzen zurückzuschlagen, die den Windkasten mit dem Zwischenstück verbinden, und herauszuziehen, während man früher den Windkastendeckel abnehmen mußte, dessen Wiederanbringen mit Schwierigkeiten verbunden war, da er sich oft geworfen hatte. Ein in die Leitung eingebautes Manometer gestattet das Ablesen der jeweiligen Pressung. Diese schwankt je nach der Größe und Einrichtung des Konverters zwischen 0,3—0,7 *Atm.* (ausnahmsweise bis 1 *Atm.* und darüber). Der Windverbrauch pro 1' beträgt bei normalen Typen 45—60 m^3, der Windverbrauch pro 1 *t Cu* beim Verblasen von normalem Stein 4500—5500 m^3. Die Zahl der Düsen schwankt zwischen 10 und 20, die gewöhnliche Anzahl ist 14—16. Der Düsendurchmesser ist im Mittel 18—22 *mm*, in Ausnahmefällen 30—37 *mm*. In den äußeren Abmessungen findet man bei den Trommelkonvertern Durchmesser von 1,4—2,48 *m* und Längen von 2,0—4,0 *m*, ausnahmsweise noch höhere Maße. Die Höhe der Birnenkonverter beträgt 2,2—4,0 *m* und der Durchmesser 1,5—2,1 *m*.

Die Größe des einmaligen Einsatzes ist bei demselben Konverter natürlich verschieden, je nachdem er neu ausgefüttert frisch in Betrieb genommen wird oder schon mehrere Chargen durchgemacht hat. Bei den kleinsten Typen beträgt der erste Einsatz 1 *t* und steigert sich allmählich auf etwa 3 *t*, bei den großen Trommelkonvertern der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. faßt der Schmelzraum anfangs 10 *t*, nach der Abnutzung 30 *t*. Im Mittel kann man bei den sauren Konvertern mit einem ersten Einsatz von 3 *t* und einem letzten von 7—8 *t* rechnen.

Das Futter des Konverters war ursprünglich immer sauer. Reiner Quarz in Bohnengröße wird mit plastischem Ton als Bindemittel im Verhältnis von 5—6 : 1 unter Zusatz von Wasser auf das innigste gemengt. Die Zerkleinerungs- und Mischungsarbeiten verrichtet ein Kollergang. Mit Vorliebe verwendet man goldhaltige Quarze, um auf billige Weise zugleich das Edelmetall mitzugewinnen. Die Zusammensetzung des sauren Futters auf den PARROT WORKS war 83 Raumteile Quarz und 17 Raumteile Ton; auf den ANACONDA-WERKEN enthielt das Konverterfutter 66% SiO_2, 18,5% Al_2O_3, 3,1% *Fe*, 2,9% CaO, 8,4% H_2O. Man hat im Laufe der Zeit den Quarz und den Ton durch edelmetallhaltige Quarzerze und durch Konzentrationsschlämme ersetzt, was den Vorteil bietet, daß die in diesen Erzen enthaltenen Edelmetalle nebenbei ohne irgend welche Kosten in dem Schwarzkupfer erhalten werden. In Anaconda bestand das Quarzfutter aus 79% kieselsaurem Erz mit 81,0% SiO_2, 3,7% FeO, 1,7% *S*, 4,2% Al_2O_3, 0,6% CaO und 21% Konzentrationsschlämmen mit 56,3% SiO_2, 6,6% FeO, 7,4% *S*, 14,4% Al_2O_3, 0,7% CaO, so daß das Futter folgende Zusammensetzung besaß: 75,7% SiO_2, 4,3% FeO, 2,9% *S*, 6,4% Al_2O_3, 0,6% CaO. Auf der Hütte von MOUNT LYELL benutzt man nach STICHT (*Metallurgie* **1906**, 563) einen Ton von folgender Zusammensetzung: SiO_2 62,5%, Al_2O_3 28,9%, Fe_2O_3 0,26%, CaO 0,25%, MgO 0,40%, H_2O und Rest 12,7%.

Eine solche Auskleidung hält 5—7 Chargen aus. Die Dicke des Futters ist verschieden. Bei großen Konvertern bringt man vielfach auf dem Eisenmantel zunächst ein Mauerwerk aus Silicasteinen in

der Höhe von 150–200 *mm* auf; das Futter wird dann um eine hölzerne Schablone herum entweder von Hand oder auch maschinell festgestampft. Nach dem Zusammenfügen der einzelnen Teile wird der Konverter meist in eine besondere Trockenkammer gebracht und langsam mit Holzabfällen, Holzkohlen u. dgl. angeheizt, bis die Innenwände des Schmelzraumes eine schwache Rotglut angenommen haben. Es ist wesentlich, daß an dieser Stelle das Wasser vollkommen verdrängt wird. Wenn die Masse nach dem Mantel zu noch etwas feucht ist, so schwitzt das Wasser während des Blasens aus, ohne Schaden zu stiften. Als ein großer Nachteil des sauren Prozesses wurde bald die rapide Zerstörung des Futters empfunden, das oft schon nach wenigen Chargen erneuert werden mußte. Diese Erneuerung ist aber naturgemäß mit großen Kosten verbunden. Man versuchte es daher, das Konverterfutter dadurch zu schützen, daß man das Verschlackungsmaterial, wie Quarz, saure Erze oder Schlacken u. dgl., während des Blasens durch die große Beschickungsöffnung einwarf oder auch das feingepulverte Material mit dem Gebläsewind durch die Düsen einführte. Das Verfahren hatte wenig Erfolg; die Zuschläge kamen nicht zum Schmelzen, sondern fanden sich nachträglich in einzelnen Stücken oder in Knollen vereinigt in der Schlacke eingebettet wieder vor. Die Wärmeentwicklung in dem Bade ist nicht groß genug, eine Temperatur zu erzeugen, daß eine Verschlackung der Kieselsäure eintreten kann. Daß dies tatsächlich der Grund ist, hat BRANDT (*Metallurgie* **1905**, 311) nachgewiesen. BRANDT bezweckte zunächst mit seinen Versuchen festzustellen, in welcher Weise sich die Anwendung einer mit Sauerstoff angereicherten Luft gegenüber derjenigen von normaler Luft beim Bessemern äußert, und ob dadurch praktische Vorteile zu erzielen sind. Die Versuche wurden in einem kleinen Konverter im metallhüttenmännischen Institut der technischen Hochschule Aachen ausgeführt. Die Versuchsanordnung war so getroffen, daß Rohstein von Oker und von Mansfeld einmal mit gewöhnlicher und dann mit einer an Sauerstoff angereicherten Luft auf Konzentrationsstein von etwa 80% *Cu* verblasen wurde. In gleicher Weise wurde beim Verblasen von Spurstein auf Bessemerkupfer verfahren. Der Einfluß der sauerstoffreicheren Luft äußerte sich 1. in einer bedeutenden Abkürzung der Verblasezeit und 2. in einer wesentlichen Temperaturhöhung während des Blasens. Den Quarzsand zum Verschlacken des Eisenoxyduls schlug BRANDT während des Verblasens kalt zu. Bei Anwendung gewöhnlicher Luft wurde auf diese Weise keine gut geflossene Schlacke erzielt; es resultierte vielmehr eine ungleichmäßige, zähe Masse, deren SiO_2- und *Fe*-Gehalt an verschiedenen Stellen sehr verschieden war (z. B. 65,9 SiO_2 bei 18,1% *Fe* und 30,4% SiO_2 bei 40,6% *Fe*). Bei Anwendung der sauerstoffreicheren Luft dagegen erzielte BRANDT infolge der entstehenden ausreichenden Temperatur eine schnelle und gleichmäßige Verschlackung des aufgeworfenen Sandes mit den basischen Oxyden und eine durchaus homogene Schlacke. Das saure Futter des Konverters wurde dabei viel weniger als sonst angegriffen und seine Lebensdauer wesentlich erhöht. BRANDT schlug daher vor, bei dieser Arbeitsweise eine basische Konverterauskleidung zu wählen, deren Haltbarkeit unvergleichlich größer sein werde. Ferner stellte BRANDT fest, daß bei Verwendung sauerstoffreicher Luft der SO_2-Gehalt der Reaktionsgase ganz wesentlich erhöht wird. Diese Erscheinung ist nicht überraschend, sondern ebenso wie die Erzeugung einer angemessenen Temperatur des Bades aus der verkürzten Verblasezeit und der Verminderung der Abgasmenge zu erklären. Bei Anwendung eines Gebläsewindes mit 28–29 *Vol.*-% Sauerstoff erhöhte sich der SO_2-Gehalt der Gase auf 12,6–18,6 *Vol.*-% gegenüber 7,0–11,8 *Vol.*-% beim Verblasen mit normaler Luft in der ersten Periode und auf 9,6–22,2 *Vol.*-% gegenüber 8,6–17,2 *Vol.*-% in der zweiten Periode.

Dem Vorteile dieses Verfahrens der geringeren Verblasezeit bzw. der größeren Leistungsfähigkeit der Anlage und der besseren Haltbarkeit steht als Nachteil die Ausgabe für den Sauerstoff gegenüber. Um diesen Verbrauch einzuschränken, und aus anderen Gründen empfiehlt BRANDT, den sauerstoffreichen Wind nur während der ersten Periode – beim Verblasen von Rohstein auf Konzentrationsstein – anzuwenden, da ja in der zweiten Periode theoretisch eine Verschlackung nicht mehr stattfindet. Den Verbrauch von Sauerstoff (95% *O*) beim Verblasen von Rohstein mit 40% *Cu* auf Feinstein mit 80% *Cu* berechnet BRANDT mit 87 m^3 in Mittel.

Man verbläst im Konverter sowohl sehr arme (20–25% *Cu*) als auch sehr reiche (55–60% *Cu*) Rohsteine; jedoch ist es nicht geraten, sich der einen oder der anderen Grenze sehr zu nähern; wirtschaftlich ist im allgemeinen nur ein Verblasen von Stein von mittlerem Gehalt (40–50% *Cu*). Bei sehr armen Steinen wird das Konverterfutter so stark angegriffen, daß die Erneuerungskosten den Betrieb zu sehr belasten; bei sehr reichen Steinen läuft man Gefahr, daß das Bad einfriert. Der Rohstein wird dem Konverter entweder so zugeführt, daß man direkt aus dem Vorherd des Schachtofens in den fahrbaren Konverter absticht, oder man bringt den Stein mittels Gießpfanne und Krans in den feststehenden Konverter. In beiden Fällen wird der Wärmeinhalt des feuerflüssigen Steines gut ausgenutzt. Mitunter ist man auch zur Zwischenschaltung eines Flammofens oder Mischers als Sammelgefäß für den Rohstein genötigt, oder man muß sogar den erstarrten Stein in einem Kupolofen für das Verblasen erst wieder besonders einschmelzen.

Das Verblasen von normalem Stein (40–50% *Cu*) geht beim sauren Verfahren in der Weise vor sich, daß der Rohstein in einer ersten Operation auf Konzentrationsstein von 70–75% *Cu* und dann in einer zweiten Operation der Konzentrationsstein auf Bessemerkupfer verblasen wird. Nach Beendigung der ersten Operation wird der Wind abgestellt, das Bad abgeschlackt. Hierauf wird nach dem Wiedereinschalten

des Windes fertig geblasen. Ist der Stein sehr arm, so wird zunächst auch auf etwa 70—75% *Cu* konzentriert, abgeschlackt und dann noch ein oder mehrmals armer Rohstein nachgesetzt, um wieder erst auf Feinstein zu blasen und abzuschlacken. Erst, wenn man eine genügende Menge des letzteren im Konverter angesammelt hat, beginnt das Fertigblasen. Beim sauren Verfahren erkennt der Schmelzer das Ende der ersten Periode — abgesehen vom Zeitverbrauch — an dem Umschlag der vorher am Rande grünlichen Flammenfärbung in ein helles Blau. Diese bläulichweiße Färbung hält sich während der zweiten Periode, bis schließlich in der Flamme kleinere Metallkügelchen (*Cu*) erscheinen und das Ende der Charge ankündigen. Ein Überblasen der Charge hat große Kupferverluste im Gefolge. Wird nämlich zu lange Wind in das Kupferbad eingeblasen, so entsteht Kupferoxydul und veranlaßt durch seine Einwirkung auf noch untersetztes Kupfersulfür ein starkes Aufschäumen der Massen im Konverter, das so stark werden kann, daß der Inhalt des Konverters aus ihm herausgeschleudert werden kann. Durch Zusatz von rohem Stein läßt sich das überblasene Kupfer wieder in den normalen Zustand überführen. Beim basischen Verfahren ist das Ende der beiden Perioden nicht so leicht zu erkennen. Man muß sich hier sehr an den Zeitverbrauch halten. Beim Fertigblasen nimmt der Schmelzer gegen Ende mit einem eisernen Stabe Stichproben aus dem Konverter und beurteilt nach dem Aussehen des anhaftenden Kupfers, wie lange noch zu blasen ist. Das Bessemerkupfer hält 98—99,5% *Cu*; es wird je nach seiner Reinheit und seinem Gehalt an Edelmetallen in Anodenform gegossen oder im Flammofen raffiniert. Für einen kontinuierlichen Betrieb sieht man pro Konverterstand gewöhnlich 3 Konverter vor, von denen 2 in ständigem Betrieb sind, der dritte aber neu ausgekleidet wird.

b) Verblasen des Kupfersteines im Konverter mit basischem Futter.

Wie von BRANDT, so war auch von anderer Seite vorgeschlagen worden, an Stelle des sauren Futters ein basisches zu verwenden, das unbedingt haltbarer sein müßte. Einmal angeregt, ist diese Frage sehr rasch zur endgültigen Entscheidung gekommen. Als erster Konverter mit basischem Futter ist der von KNUDSEN konstruierte und nach ihm benannte Verblaseapparat anzusprechen (s. o. S. 143), der für das Pyritic smelting in Anwendung gebracht worden ist.

Die basische Ausfütterung bewährte sich im KNUDSEN-Ofen ausgezeichnet; als man sie aber auch im MANHÈS-Konverter verwenden wollte, mußte man den Versuch aufgeben. Der Grund des Mißerfolges war folgender: Die Temperatur im Konverter genügt unter diesen Umständen nicht, die sauren Zuschläge mit dem FeO in lebhafte Reaktion zu bringen, zumal die Reaktion $FeO + SiO_2 = FeSiO_3 + 8900$ *Cal.* nur schwach exothermisch ist. Das freibleibende FeO wird durch den Luftsauerstoff höher zu Fe_3O_4 und Fe_2O_3 oxydiert, zu Oxyden also, deren Verschlackung große Schwierigkeiten bereitet und die ein sehr schwer schmelzbares Gemisch bilden. Man erhält als sog. Schlacke eine zähe, unhomogene Masse, welche unverschlacktes SiO_2 neben Oxyden und Sulfiden des *Fe* und *Cu* eingebettet enthält. Eine scharfe Scheidung und Trennung dieser Bestandteile ist unter den gegebenen Umständen ganz ausgeschlossen (vgl. auch SCHREYER, Zur Frage des basischen Verblasens von *Cu*-Stein, *Metallurgie* **1909**, 190 ff.). Die Ursache ist, wie schon gesagt, die zu geringe Wärmeentwicklung und infolgedessen zu niedrige Temperatur im Konverter. Nach dem Verfahren von BRANDT wird eine höhere Temperatur durch den Zusatz von Sauerstoff, beim Verfahren von KNUDSEN durch die keilförmige Verengung am Boden des Konverters erhalten. Auf andere Weise kamen die Amerikaner PEIRCE und SMITH zur Lösung der Frage (1908). Sie verliehen dem basischen Konverter ganz außergewöhnlich große Dimensionen. Das erforderliche Mehr an Wärme beim basischen Prozeß ist ja an und für sich nicht so bedeutend und mit einer Erhöhung der Badtemperatur um 120—180° gut gedeckt. Ebenso einleuchtend ist es, daß beim Verblasen sehr großer Massen die erforderlichen Wärmemengen leicht aufgebracht

werden können, da ja die Strahlungsverluste im Verhältnis zur erzeugten Wärme prozentual geringer sind.

Die Konverter von PEIRCE und SMITH sind etwa 8 *m* lang und haben einen Durchmesser von 3 *m* (F. BORCHERS, l. c.). Das Fassungsvermögen beträgt etwa 30 *t* Kupfer in Form von Stein. Die Form ist die des alten Trommelkonverters, die Anzahl der Düsen beträgt 30–32. Sie sind an der einen Längsseite angeordnet. Mit der außerordentlichen Länge des Konverters von 8 *m* tritt naturgemäß auch die Gefahr eines beträchlichen Unterschieds in der Ausdehnung von Mantel und Mauerwerk in Erscheinung. Es müssen besondere Vorrichtungen getroffen werden, um ein Verschieben und Verdrücken der Formen und Düsen zu verhindern. Ganz allgemein ist es zu verstehen, daß sich bei den ungewöhnlichen Abmessungen auch ungewöhnliche Konstruktionsschwierigkeiten einstellten. Neuere Konvertoren haben sogar eine Länge von 12 *m* bei einem Durchmesser von 3 *m* und enthalten 50–60 *t* Kupfer. Ein 8 *m* Ofen wiegt fertig zum Verblasen 125–135 *t*, mit Beschickung 165–175 *t*. Die Windpressung beträgt nicht mehr als 570 *mm Hg* und die Windmenge beträgt auf 1 *t* erzeugten Schwarzkupfers, wenn man von einem Stein mit 40% *Cu* ausgeht, 2500–2800 m^3. Die Windausnutzung beträgt 75%, kann aber auch bis zu 90% steigen.

Wenn ein Konverter in Betrieb genommen werden soll, wird er zunächst 18h durch ein Holzfeuer, 8h durch einen eingeführten Ölbrenner und schließlich 6h lang durch Koks angewärmt. Dann gibt man 30–40 *t* Stein auf und bringt 2,7–3,2 *t* kieselsäurehaltiges Erz in den Konverter. Man läßt den Wind mit ungefähr 260 *mm Hg* Pressung an und richtet den Konverter in die Höhe, bis die Düsen in das Steinbad eintauchen. Das Erz verteilt sich auf dem Bade. Dann wird der Konverter weiter aufgerichtet, die Windmenge wird auf 180–240 m^3 in der Minute und die Windpressung auf 520–620 *mm Hg* Pressung gesteigert, wobei die Düsen 60 *cm* unter der Badoberfläche einblasen. Ist die Schlacke dünnflüssig, wird sie abgezogen. Nunmehr werden wieder 8–10 *t*, unter Umständen auch 13 *t* Stein aufgegeben. Man senkt den Konverter und gibt 2,3–2,7 *t* Erz zu, worauf man ihn wieder aufrichtet. Das Verblasen geht etwa 30' lang weiter. Es wird in der angegebenen Weise mit Nachsetzen und Verblasen fortgefahren, bis in etwa 7h 60 *t* Konzentrationsstein entsprechend 42–48 *t* Blasenkupfer in dem Konverter angesammelt sind. Die Entfernung der Schlacke muß jeweilig vollständig erfolgen, damit durch sie nicht die Oxydation verzögert wird. Ein Überschuß an Kieselsäure muß vermieden werden, da sonst die Schlacke dickflüssig wird, und ebenso ein Mangel an solcher, da sonst Eisen zu Eisenoxyduloxyd oxydiert wird. In 4h wird dann der Konzentrationsstein auf Schwarzkupfer in gewohnter Weise weiter verblasen. Es fallen hierbei noch etwas reiche Schlacken, die mit der nächsten Charge wieder mit aufgegeben werden. Während des Blasens müssen die Düsen ständig durchgestoßen werden.

Die Temperatur im basischen Konverter ist niedriger als die beim Verblasen im sauren Konverter. Die erzeugte Schlacke ist eine Subsilicatschlacke, die eine niedrigere Bildungstemperatur besitzt als die Singulosilicatschlacke. Da das Erz kalt aufgegeben wird und die Auflösung seiner Bestandteile Wärme benötigt, so wird das Bad abgekühlt. Eine Temperatur über 1150° soll den Prozeß verzögern und greift das Futter an. Ist die Temperatur zu niedrig, so wird dadurch die Verschlackung des Eisens durch die Kieselsäure verhindert und es bildet sich Eisenoxyduloxyd.

Das basische Verfahren bürgerte sich in Amerika in außerordentlich kurzer Zeit ein, so daß nach MATHEWSON (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1913** und *Metallurgie* **1913**, 760) schon im Jahre 1913 fast sämtlicher Kupferstein in den Vereinigten Staaten im basischen Konverter verblasen wurde. Neben dem Trommelkonverter erschien die senkrechte Form vom Great-Falls-Typ und fand bald eine gewisse Bevorzugung.

Diese Konverter erhalten Höhen von 3,6–6,0 *m*. Die anfangs noch mangelhafte Dauerhaftigkeit des Magnesitfutters wurde durch die Erfindung von WHEELER und KREJEC (*A. P.* 1 068 470) behoben. Nach diesem wird der frisch ausgekleidete Konverter allmählich auf helle Rotglut erhitzt, mit flüssigem armen Stein (etwa 35% *Cu*), aber ohne sauren Zusatz beschickt und hierauf 10–15' geblasen. Um die dadurch hervorgerufene große Temperatursteigerung zu dämpfen, setzt man kalten Stein zu und bläst wieder, bis sich ein neuer Steinzusatz notwendig macht. Und so setzt man den Prozeß in abwechselndem Blasen und Zusatz kalten Steines fort, bis die Beschickung auf Weißmetall (75% *Cu*) gebracht ist. Da der Konverter ohne saure Zuschläge arbeitet, so sind die Bedingungen für die Bildung von Magnetit (F_3O_4) gegeben. Die Charge wird während des Verblasens auf Schmelztemperatur dieser Verbindung (etwa 1530°) gehalten, so daß sich die ganze Ausmauerung von Magnesiasteinen mit einer fest aufhaftenden Schicht von Fe_3O_4 überzieht, die dann bei dem späteren normalen Betrieb, wo die Temperatur 1150–1200° nicht überschreiten soll (cf. MATHEWSON, l. c.), als unschmelzbar und indifferent gegen Beschickung und Futter einen fast unzerstörbaren Schutz für das letztere bildet. Im Grunde ist die Magnesiaauskleidung jetzt entbehrlich und könnte vielleicht ohne Schaden durch ein billigeres Material ersetzt werden, da ja das eigentliche Futter durch die Magnetitschicht gebildet wird.

Als basisches Futter verwendet man Magnesit. Die basische Ausmauerung kann dünner als das saure Futter gehalten werden, sie ist oben und an den Seiten meist nicht über 25 *cm* stark, an den Düsen und am Boden dagegen bis zu 45 *cm* stark. Zwischen Mauerwerk und Mantel stampft man ein Gemisch von Magnesitmehl mit 7% einer Magnesiumchloridlösung von 25° *Bé* ein. Die Düsenrohre werden mit Magnesitmehl, dem man 17% seines Gewichtes an 40%igem Wasserglas zugesetzt hat, umgeben.

Eine Betriebsperiode dauert ungefähr 100 Einsätze zu 40 *t* Stein von 45% *Cu* und liefert ungefähr 3000 *t* Schwarzkupfer. Dann macht sich eine Reparatur des Futters an den Düsen nötig. Diese nimmt 6 Tage in Anspruch, 3 Tage zum Abkühlen des Konverters, 2 Tage zur Ausführung der

Reparatur des Konverters und 1 Tag für das Wiederanheizen des Konverters. Kleinere Reparaturen, die keine Abkühlung des Konverters erfordern, können in 2 Tagen ausgeführt werden. Die übrigen Teile des Futters halten länger als der Teil an den Düsen. Das Futter des Daches hält 2–3 mal so lange, und das Futter unter dem Metallspiegel wird durch den Prozeß nicht angegriffen; es muß aber repariert werden, da sich an ihm Eisenoxyduloxyd ansammelt, das herausgebrochen werden muß.

Es wird über ganz erstaunliche Leistungen der neuen basischen Konverter berichtet. Auf den OLD DOMINION WORKS z. B. (VAIL, *Engin. Mining-Journ.* **1914** und *Metallurgie* **1914**, 488) ist ein 3,6 *m* hoher senkrechter Konverter vom Great Falls-Typ vom 6. Januar bis zum 29. Juni 1913 ohne Reparatur ununterbrochen in Betrieb gewesen und hat während dieser Zeit über 7250 *t Cu* aus einem Stein von etwa 44% *Cu* erblasen. Diese Leistung ist durch einen anderen Konverter gleichen Typs übertroffen worden, der 10 900 *t* Kupfer produziert hat und noch weitere Mengen Kupfer zu erzeugen in der Lage war. Das sind Leistungen, die beim sauren Verfahren auch nicht angenähert erreicht werden können. Der Konverter arbeitet mit einer Pressung von 420 *mm Hg* und verbraucht pro 1 *t* erzeugtes Kupfer 5822 m^3 Gebläseluft. Der Rohstein hält 44% *Cu*, das als Verschlackungsmittel zugeschlagene Erz hat die Zusammensetzung: 5% *Cu*, 75% SiO_2 5,5% *Fe*, 2,0% *CaO*, 3,0% Al_2O_3. Die Konverterschlacke enthält im monatlichen Durchschnitt 3,0% *Cu*, 22% SiO_2, 52% *Fe*, 1,3% Al_2O_3 und das Bessemerkupfer 99,16% *Cu*, 6,80 *g Au* und 368,56 *g Ag* pro 1 *t*. Der Konverter erbläst im Durchschnitt täglich 57 *t Cu*, doch hat er auch schon 70 *t* täglich geleistet.

Aus diesen und ähnlichen Angaben ist zu entnehmen, daß durch die Einführung des basischen Futters der ganze Konverterbetrieb tatsächlich eine vollkommene Umwälzung erfahren hat. Nach MATHEWSON (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1913**, 760) bietet die Verwertung des basischen Futters folgende Vorteile: geringe Kosten für die Auskleidung, die Möglichkeit, Konverter mit größerer Leistungsfähigkeit zu verwenden, wodurch entsprechend an Arbeit, Kosten und Reparaturen gespart wird, Sauberkeit der Anlage, geringere Gesundheitsgefahren für die Arbeiter infolge geringerer Staubbelästigung. Aus allen Berichten geht deutlich hervor, daß die Ausübung des Verfahrens in Amerika in sehr großen Apparaten erfolgt.

Viele Schwierigkeiten, die man ursprünglich Temperaturfragen zuschob, sind im Laufe der Zeit dadurch beseitigt worden, daß man sich in die Konverterarbeit einarbeitete und daß man den Konverter bezüglich Düsengröße, Windmengen, Ausmauerung u. s. w. durchkonstruierte. So ist es gelungen, auch in kleinen Konvertern mit basischem Futter den Verblaseprozeß zur Durchführung zu bringen. Daß dies auch unter sehr ungünstigen Verhältnissen möglich ist, zeigen die nachfolgenden Angaben über den Betrieb zu Mitterberghütten, Salzburg.

Dort wurden kupferhaltige Erze in einem Schachtofen auf einen Rohstein mit 50% *Cu* verschmolzen, der in einem ungeheizten Vorherde angesammelt wird. Für das Verblasen des Steines sind 6 Stück Konvertertrommeln vorhanden, von welchen jeweilig 2 im Betriebe sind, während die übrigen in der Ausmauerung und Anwärmung begriffen sind. An Konverterständen sind im ganzen 3 Stück vorhanden. Jeder der Konverter faßt ungefähr 2,5 *t* Rohstein. Mit einem Konverter werden täglich 6 Einsätze verblasen, so daß bei einem Betriebe mit 2 Konvertern in 24^h 12 Einsätze mit je 2,5 *t* Rohstein, also in Summe 30 *t* Rohstein verarbeitet werden. Man erhält auf einen Einsatz etwa 1,2 *t* Anodenkupfer, also bei dem angegebenen Betriebe in 24^h etwa 14,5 *t* Anodenkupfer. Ein Konverterfutter hält etwa 100–150 Einsätze aus, was einer Lebensdauer der Ausmauerung von etwa 25 Tagen entspricht. Die Haltbarkeit der Ausmauerung ist gegenüber der auf den großen Werken in Amerika sehr gering. Die geringe Lebensdauer des Konverterfutters ist wohl durch die Schwierigkeit der kleinen Anlage gegeben, die darin besteht, einen Schachtofen und 2 Konverter richtig ineinander arbeiten zu lassen, es so einzurichten, daß die Konverter nicht lange auf die nächste Füllung mit Stein aus dem Vorherd warten müssen. Die Zeit zwischen 2 Füllungen eines Konverters beträgt 4^h, wovon 2^h auf die Zeit des Verblasens und 2^h auf die Wartezeit zur Neufüllung mit Stein kommen. Infolge der langen Wartezeit kühlt sich das Konverterfutter sehr stark ab, und er ist bei der Neufüllung mit einem neuen Steinsatze nur noch schwach dunkelrot. Weiter ist noch zu bemerken, daß, da die Größe des Einsatzes von der Ofenproduktion und der Zeiteinteilung abhängt, das Fassungsvermögen des Konverters oft nicht voll ausgenutzt wird.

Der Betrieb des Verblasens vollzieht sich folgendermaßen: Der leere Konverter wird, falls erforderlich, an beschädigten Stellen, die besonders an der Düsenwand auftreten, geflickt. Dann wird die Hälfte der für die Verschlackung des Eisens erforderlichen Quarzmenge in den Konverter geschaufelt. Der Kran hebt die Trommel von dem Fahrgestell ab und bringt sie unter die Abstichrinne des Vorherdes, wo sie so lange liegen bleibt, bis sich die nötige Steinmenge im Vorherde des Schachtofens angesammelt hat, was in der Regel etwa 2^h dauert. Dann wird die Trommel gefüllt. Der Kran bringt sie alsdann zum Konverterstande wieder zurück, nachdem die zweite Hälfte des erforderlichen Quarzes auf das Steinbad geworfen worden ist. Alsdann beginnt sofort das Verblasen des Steines, nachdem der Konverter in die Höhe gedreht und der Wind angestellt worden ist. Während des Verblasens werden die Düsen fortlaufend gereinigt.

Nach einer Verblasedauer von etwa 1^h wird die erste Schlacke gezogen. Diese Schlacke enthält etwa 2,5% *Cu*, während das Steinbad etwa 65–72% *Cu* enthält. Ist die Temperatur des Bades beim Schlackenziehen zu stark zurückgegangen, so werden 10–20 *kg* Gußeisen zugesetzt. Dieser Eisen-

zusatz macht sich namentlich dann erforderlich, wenn der Konverter vor dem Füllen wegen notwendiger Reparaturen oder infolge Rohsteinmangels länger leer gestanden und dadurch sehr stark an Temperatur verloren hat, oder wenn der Stein aus dem Vorherde wenig überhitzt in den Konverter kam, oder schließlich, wenn aus Rohsteinmangel der Einsatz in den Konverter im Verhältnis zu dessen Fassungsvermögen unverhältnismäßig gering war, so daß die Oberflächenstrahlung des Konverters zu der im Prozeß entwickelten Wärme nicht mehr in entsprechendem Verhältnisse steht. Die angeführten Fälle sind in dem Betriebe zu Mitterberg aber Ausnahmen. Rohstein wird in Mitterberg während des Verblasens einer Charge nicht zugegeben und die Erhaltung der für das Verblasen und die Verschlackung des Eisens des aufgegebenen Steines erforderlichen Temperatur macht keinerlei Schwierigkeiten.

Das Schlackenziehen dauert ungefähr 20'. Das Fertigblasen, das ohne weiteren Quarzzuschlag erfolgt, benötigt mit dem sich anschließenden Polen des Bessemerkupfers im Konverter weitere 30' oder weniger, wenn der Einsatz im Konverter kleiner ist.

An einem dieser Konverter wurden Temperaturmessungen ausgeführt. Der Konverter war um 10 Uhr gefüllt worden und war nun $1^1/_4{}^h$ im Betrieb.

11^{45} an den Düsen 1251°, Badoberfläche 1283°, Konverterwandung links 1243°, Konverterwandung rechts 1235°, Badoberfläche 1299°, 1235°, 1267°. 12^{10} war die Charge fertig geblasen, und der Konverter wurde gekippt; Messungen an der Badoberfläche 1378°, 1355°, 1345°, 1365°. Es wurde die Schlacke abgezogen und eine Probe entnommen. 12^{20} wurde der Konverter aufgerichtet und weiter geblasen. 12^{24} wurde der Konverter wieder gekippt, die Schlacke abgezogen und eine Probe

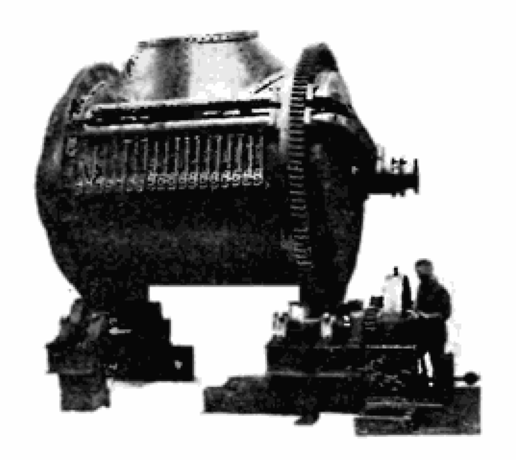




Abb. 85. Trommelkonverter der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.

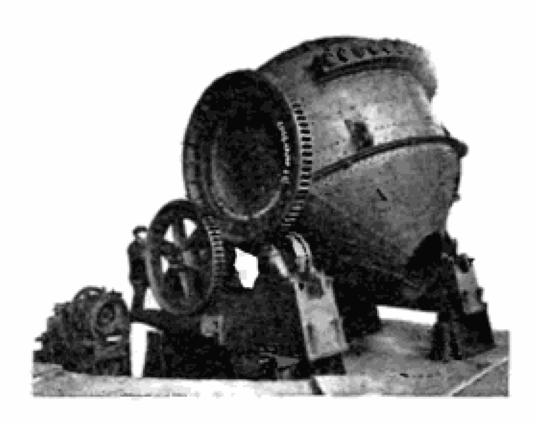


Abb. 86. Birnenförmiger Konverter der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg.

entnommen. 12^{25} wurde der Konverter wieder aufgerichtet und weiter geblasen. 12^{35} wurde der Konverter wieder gekippt und eine Probe entnommen; alsdann begann das erste Polen. 12^{40} Probe entnommen, auf Grund derselben wird weitergepolt. 12^{45} desgleichen. 12^{50} Probe ergab, daß das Kupfer fertig war. 12^{55} beginnt das Ausgießen des Kupfers. 1^{00} war das Ausgießen beendet, der Konverter wurde mit Hilfe des Kranes nach Aufgabe der erforderlichen Menge Kieselsäure für den nächsten Einsatz zum Vorherde des Schachtofens transportiert.

Die Abb. 85 und 86 zeigen Konverter, die von der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau, gebaut werden.

Abb. 85 zeigt einen trommelförmigen Konverter, der bei einem Durchmesser von 2500 *mm* und einer Länge von 3200 *mm* einen Einsatz von etwa 7 *t* und ein Durchsatzvermögen von etwa 30 *t* 40%igem Stein beim Verblasen desselben auf Anodenkupfer besitzt. Abb. 86 zeigt einen birnenförmigen Konverter, der bei einem Durchmesser von 3600 *mm* ein Fassungsvermögen von 10—15 *t* besitzt. Beide Konverterarten werden basisch zugestellt.

Die Abb. 87 (S. 166) zeigt einen größeren Konverterstand, gebaut von der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk a. Rh. Die Anlage besteht aus der zylindrischen Trommel aus Stahlblech von 2500 *mm* innerem Durchmesser und 3600 *mm* zylindrischer Länge, mit 2 geschlossenen durchgehenden Laufringen und durchgehendem Zahnkranz aus demselben Material, letzterer an einem der Laufringe angeschraubt, wobei an einem Boden die Zentralstopfbüchse für Anschluß an das Kugelgelenk des Windanschluß-Ständers angeordnet ist (die Trommel ist vollständig durchdrehbar), dem hochliegenden Windverteilerkasten mit einzeln abnehmbaren Düsen und Düsenverschlüssen (Kugelrückschlagventilen), der abnehmbaren Haube des Konverters mit Ausgußstück, der Trommellagerung aus 4 schweren Laufrollen, Antriebsseite mit Spurkranz, gelagert auf schweren Böcken, dem mehrteiligen Vorgelege mit Schneckenantrieb sowie mit Bremsmagnet, dem kräftigen Fundamentrahmen für Trommel und Antrieb sowie für Windanschlußständer. Das Gewicht der Anlage beträgt etwa 23 000 *kg*.

Eine Frage, die noch besonders interessiert, ist die der Metallverluste beim Verblasen im Vergleiche zu anderen Prozessen dieser Art. Zu ihrer Beantwortung hat GUNTHER im Jahre 1905 im hüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen festzustellen gesucht, wie hoch sich

die Verluste beim Verblasen von Rohstein auf Spurstein und beim Verblasen von Spurstein auf Schwarzkupfer belaufen (GUNTHER, Versuche zur Feststellung der Verluste an *Cu*, *Ag* u. s. w, *Metallurgie* **1905**, 539). Die Versuche ergaben, daß beim Verblasen auf Spurstein nur geringe, beim Verblasen auf Schwarzkupfer ganz außerordentliche Metallverluste auftreten. Er hat schon damals (1905) darauf aufmerksam gemacht, daß die letzteren Verluste wahrscheinlich nicht der Wirklichkeit entsprechen und sich im Großbetrieb jedenfalls günstiger stellen werden, da Verluste chemischer und mechanischer Natur, wie sie durch zu hohe Temperatur, zu langes Blasen, zu hohe Pressung u. dgl. entstehen können, naturgemäß im Großbetrieb weniger ins Gewicht fallen als bei Versuchen mit so geringen Mengen. Auch war es ihm nicht möglich, die Flugstaube zu sammeln, die im Großbetrieb zum weitaus größten Teil wieder gewonnen werden. Die Resultate wurden in erfreulicher Weise durch die Ergebnisse des fast 2jährigen Bessemerbetriebs (1906—1908) auf Kupferkammerhütte bei Hettstett unter Leitung des damaligen Hüttendirektors SCHERER bestätigt SCHERER konnte beim Verblasen von Rohstein auf Spurstein überhaupt keine *Cu*-Verluste nachweisen, der *Ag*-Verlust betrug 0,486%. Dagegen stellte er einen Gesamtverlust beim Konverterbetrieb von 47 *kg* *Cu* und 526 *g* *Ag* pro 1 *t* Konverter-

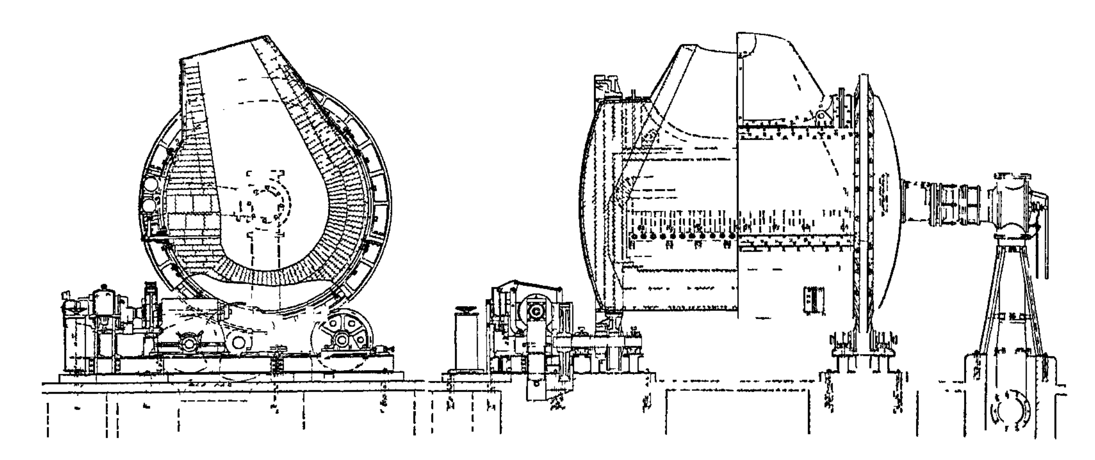


Abb. 87. Konverter der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk.

kupfer fest, d. i. bei 0,5% *Ag* im Kupfer 10,52% *Ag*-Verlust. Bei Herstellung des Anodenkupfers nach dem Reaktionsverfahren waren die entsprechenden Verluste 58 *kg* *Cu* und nur 216 *g* *Ag* (4,03%), also an *Ag* weit geringer.

Die Versuche zeigten, daß das Konverterverfahren zur Erzeugung von Spurstein billiger als das Flammofenverfahren arbeitete und die Silberverluste im Konverter geringer als im Flammofen waren. Beim Verblasen auf Schwarzkupfer, das billiger als das Reaktionsverfahren arbeitete, traten dagegen die großen Metallverluste als Nachteil auf.

Das beim Verblasen entbundene Schwefeldioxyd geht zum größten Schaden der Vegetation im weiten Umkreise ungeschmälert ins Freie. Es ist dies der Hauptgrund, weshalb das Kupferbessemern in Gegenden mit hochentwickelter Forst- und Landwirtschaft lange Zeit keinen Eingang gefunden hat. Die Schwierigkeiten, die sich der Kondensation des SO_2 beim Konvertieren entgegenstellen, beruhen auf den gewaltigen Mengen fast plötzlich entbundener Gase, die noch dazu sehr verschiedenhaltig sind, sowie auf der Notwendigkeit der weitgehenden Reinigung dieser Gase von den mitgerissenen Flugstauben und ihrer Abkühlung auf die Reaktionstemperatur.

In Amerika, der eigentlichen Heimat des Konvertierens, hat man sich um die Kondensation der Konvertergase überhaupt nicht gekümmert, sondern sich nur bemüht, die Flugstaube zurückzugewinnen, insofern sie ein Wertobjekt bilden. Es ist das Verdienst der MANSFELDSCHEN GEWERKSCHAFT in Eisleben, die Möglichkeit der Kondensation der Konvertergase erwiesen zu haben. Zum Zweck dieser Feststellung wurde der schon erwähnte mehrjährige (1906–1908) Versuchsbetrieb auf Kupferkammerhütte unter Leitung von SCHERER durchgeführt. Die Vorrichtungen, die für die Reinigung, Abkühlung und Kondensation der Gase durch SCHERER getroffen wurden, hat FRANKL an Hand der Berichte SCHERERS aus den gewerkschaftlichen Akten in BORCHERS, Hüttenbetriebe I, 378, beschrieben.

Durch die Versuche zu Hettstedt war der Nachweis gebracht worden, daß die Konvertergase mit Hilfe des Kammerverfahrens auf Schwefelsäure zugute gemacht werden können. Die Versuchsanlage wurde jedoch nicht in eine Betriebsanlage umgewandelt, vielmehr wurden die Versuche aufgegeben, da die Kupfersteinelektrolyse, die man an die Bessemerei anschließen wollte, sich nicht als wirtschaftlich erwies (s. S. 209). In neuester Zeit ist eine Anlage für den Verblaseprozeß zur Erzeugung von Kupferstein für den ZIERVOGEL-Prozeß und von Schwarzkupfer für die Kupferelektrolyse von der MANSFELD A. G. errichtet worden, bei der mit gutem Erfolge die schweflige

Säure enthaltenden Gase in einem Intensivsystem nach PETERSEN, *Metall u. Erz* 24, 451 [1927] auf Schwefelsäure zugute gemacht werden. Beide Fragen, die bei der MANSFELD A. G. in der oben angegebenen Weise zu lösen versucht worden sind, sind heute vollständig gelöst, die Frage der Rückgewinnung der verflüchtigten und verdampften Metalle durch die Einführung der elektrischen Gasreinigung oder der Intensivfilter und die Unschädlichmachung und Nutzbarmachung der schwefligen Säure durch die Einführung der Intensivverfahren SCHMIEDEL-KLENCKE, PETERSEN (s. Schwefelsäure).

Die Abb. 88 zeigt die Konverterhütte der MANSFELD A. G., die von der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau, gebaut worden ist.

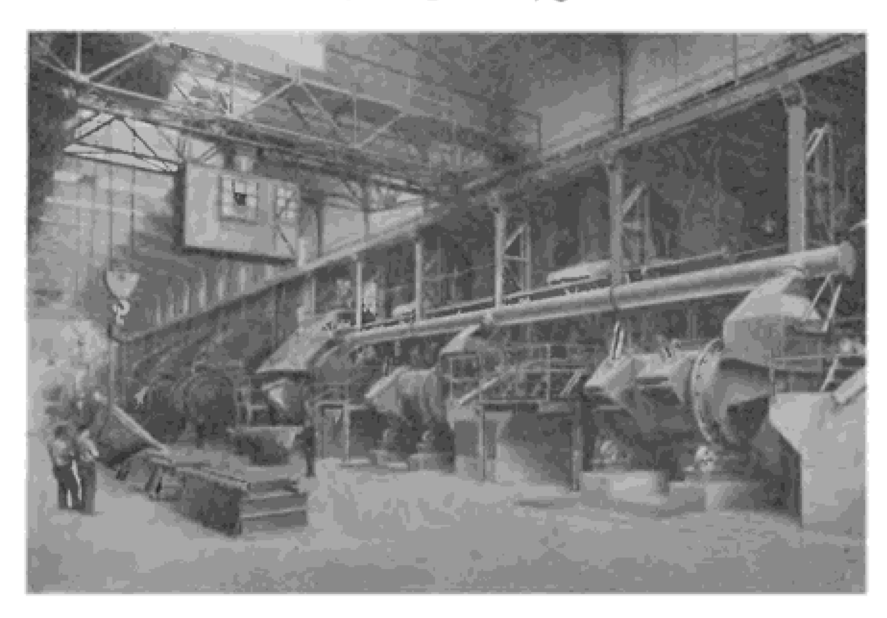


Abb. 88. Konverterhütte der MANSFELD A. G., erbaut von der FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.

V. Das Verschmelzen von Kupfererzen im elektrischen Ofen.

Im Laufe der neuesten Zeit sind auch Versuche unternommen worden, an die Stelle der kohle- bzw. koksgeheizten Öfen für das Verschmelzen der Kupfererze auf Stein und dessen Verarbeitung auf Kupfer Öfen zu stellen, die elektrisch geheizt werden; es sind also auch Versuche des elektrothermischen Verschmelzens von Kupfererzen ausgeführt worden. Der elektrische Ofen, welcher in der Metallurgie des Eisens und Stahls zur Erzeugung von Spezialmarken, zur Gewinnung von Eisenlegierungen, Carbiden, Siliciden und anderen schwer schmelzbaren Körpern, zur Darstellung von schwer reduzierbaren Metallen, wie *Na, Al, Ca,* schon lange heimisch und in erfolgreicher Anwendung ist, hat im Kupferhüttenwesen noch keine wesentliche Bedeutung erringen können. Die ersten Versuche, Kupfererze elektrisch zu verschmelzen, datieren nach BORCHERS (Hüttenbetriebe) aus dem Anfang dieses Jahrhunderts. Der elektrische Ofen hat unverkennbar große Vorzüge aufzuweisen, wie sie keinem anderen Ofentyp, weder Schacht- noch Flammofen, eigen sind. Die Einrichtung des Ofens ist denkbar einfach; sie besteht nur aus Mauerwerk und Stromzuführung, die Erhitzung der Beschickung erfolgt in ihr selbst, meist kann sie infolge einer geringen, aber für den Zweck genügenden Leitfähigkeit als Erhitzungswiderstand dienen. Durch diesen Umstand und durch den Wegfall von besonderen Feuerungsanlagen, Zuführung von Gebläsewind u. s. w. ist eine Geschwindigkeit in der Erhitzung des Materials gewährleistet, wie sie in keinem anderen Ofen zu erreichen ist. Die Metallverluste durch Verdampfen, Flugstaubbildung u. s. w. werden auf ein Minimum eingeschränkt, da ihre Hauptursachen, die ungeheuren

Mengen der Verbrennungsgase, fehlen und nur die Reaktionsgase in Betracht kommen. Das Verschmelzen staubförmiger Produkte bietet daher keine Schwierigkeit. Die Wärmeausnützung ist vorzüglich, dabei ist die Höhe der zu erzeugenden Temperatur praktisch nur durch die Haltbarkeit des Ofenmaterials begrenzt. Der elektrische Ofen vermag sich allen Verhältnissen leicht anzupassen. Die fallenden Schlacken sind metallarm, der Gehalt an Kupfer schwankt zwischen 0,1—0,2%.

Die ersten Versuche, über die ausführlich berichtet ist, wurden nach STEPHAN (*Metallurgie* **1913**, 12) von VATTIER auf den Werken von KELLER-LELEUX zu Livet bei Grenoble ausgeführt. VATTIER verschmolz in einem trogartigen Ofen mit den lichten Maßen 1,8 × 0 9 × 0,9 *m* Tiefe ein chilenisches Erz mit 5,1% *Cu*, 4,13% *S* und Gehalten an *Fe*, *Mn*, Al_2O_3, *CaO*, SiO_2 u s. w. zur Bildung eines Singulosilicats mit einer Strommenge von 4750 *Amp.* bei 119 *V*. Der Ofen konnte in 24h etwa 25 *t* Erz durchsetzen. An den Ofen schloß sich ein Vorherd an, der ebenfalls mit Elektroden ausgerüstet war, in welchem die vollständige Trennung von Stein und Schlacke stattfand. Der Stein hielt 47,9% *Cu*, 24,3% *Fe*, 22,96% *S* neben etwas *Mn* u. s. w. Die Schlacke hielt 0,1% *Cu*. WOLKOW (*Metallurgie* **1910**, 99) führte im metallurgischen Institut der Technischen Hochschule Aachen Versuche aus, Erz mit 8,20% *Cu*, 54,8% SiO_2 und 2,85% *S* neben etwas *Fe*, Al_2O_3 u. s. w. auf einen Stein und diesen auf Kupfer zu verschmelzen. WOLKOW begründet auf die Resultate seiner Versuche ein Verfahren zur Verhüttung derartig zusammengesetzter Erze, das im wesentlichen in folgende Operationen zerfallen würde: 1. Elektrisches Verschmelzen des Erzes auf Stein; 2. Totrösten des Steines; 3. Reaktionsschmelzen von Erz und geröstetem Stein im elektrischen Ofen; 4. Raffination des Rohkupfers.

Ähnliche Versuche mit anderen Erzen wurden im Aachener Institut noch von HESSE, MENZEL, WAEHLERT, MOUSSET mit gleichem Erfolg ausgeführt. WAEHLERT stellte fest, daß sich *As* in Anwesenheit von *S* im elektrischen Ofen leicht als Arsensulfid verflüchtigt und daher ein fast arsenfreier Stein erschmelzen laßt. Bei vielen dieser Versuche wurde eine weitgehende Entkupferung der Schlacke besonders dadurch erzielt, daß man zum Schluß eine geringe Menge gemahlenen Pyrit zusetzte. Die Schlacke wird dadurch unter Bildung eines armen Steines gewissermaßen ausgelaugt und entkupfert.

Weiter sind, wie STEPHAN (l. c.) berichtet, Versuche von der SOC. AN. ELECTROMÉTALLURGIQUE PROCÉDÉS zu Ugine in Savoyen mit oxydischen Erzen aus Katanga ausgeführt worden. Zur Ausführung der Versuche bediente man sich eines Elektrodenofens, System GIROD, der so konstruiert war, daß man sowohl mit Lichtbogen- wie Widerstandserhitzung, mit Gleichstrom wie mit Wechselstrom und mit verschiedener Spannung (30—120 *V*) arbeiten konnte, um sichere Unterlagen für den Bau größerer Öfen zu gewinnen. Als feuerfeste Auskleidung des Ofens bewährte sich am besten ein Gemisch von 80% SiO_2 und 15% Al_2O_3. Der Stromverbrauch betrug in mehrtägigem kontinuierlichen Betrieb bei sehr schwer schmelzbaren Beschickungen 1000—1200 *kWh*, bei leicht schmelzenden Erzen bis zu 500 *kWh* pro 1 *t* durchgesetztes Erz. Dementsprechend mußte auch bei hochsilizierten Geschicken die Temperatur bis auf 1920° gehalten werden, um die Masse in guten Fluß zu bekommen. Die getroffene Anordnung für den elektrischen Teil der Versuchsanlage bewährte sich dabei aufs beste, so daß nach dieser Hinsicht auch bei einem größeren industriellen Betrieb wesentliche Schwierigkeiten nicht zu erwarten sind.

Am Schluß seines Berichtes gibt STEPHAN der Meinung Ausdruck, daß dem elektrischen Ofen im Kupferhüttenwesen keine große Bedeutung zu versprechen sei, einmal weil die Industrie in den heutigen modernen Öfen mit wirtschaftlich arbeitenden Apparaten zu gut versorgt ist, als daß eine Konkurrenz des elektrischen Ofens ernstlich in Frage kommen dürfte, und zweitens weil sich die elektrische Energie als Heizquelle zu teuer stellt. In gewissen Fällen jedoch (schlechte Transportverhältnisse, schwierige und schwer schmelzende Erze, Mangel an Brennmaterial bei vorhandener Wasserkraft u. s. w.) kann dem Kupferhüttenwesen in dem elektrischen Ofen ein wertvolles Hilfsmittel erwachsen. Über neuere Arbeiten auf diesem Gebiete außer den angegebenen und über eine Verwendung des elektrischen Ofens für das Verschmelzen von Kupfererzen im großen ist bis jetzt nichts bekanntgeworden.

Aus den zahlenmäßigen Angaben der oben beschriebenen Versuche ist allerdings mit Recht zu schließen, daß der hohe Energieaufwand ein ernstliches Hindernis für die Einführung des elektrischen Ofens bilden wird.

VI. Verarbeitungsverfahren für besondere Fälle.

1. Verarbeitung blei- und zinkhaltiger Erze und Rohsteine.

Eine besondere Betrachtung erfordern die sog. Komplexerze, melierten Erze, Mischerze, Blei-Kupfer-, Zink Kupfer- und Blei-Zink-Kupfer-Erze. Zink-Kupfer- und Zink-Blei-Kupfer-Erze liefert in großen Mengen der Bergbau am Rammelsberg bei Goslar. Sie bestehen aus einem innig verwachsenen Gemenge von Kupferkies, Pyrit Blende und Bleiglanz mit Gangart (Schwerspat u. a.) und werden in Oker ver-

hüttet. Infolge ihrer komplizierten Zusammensetzung stellen sie an die Kunst des Hüttenmannes hohe Ansprüche und erfordern andere Arbeitsmethoden als normale *Cu*-Erze.

Bleihaltige Kupfererze werden im allgemeinen zunächst einer Röstung, wie sie bei der Röstung der Bleierze und Kupfererze besprochen ist, unterworfen. Die Verschmelzung dieser Erze liefert aber nicht eine Trennung des Kupfers und Bleis durch eine Abscheidung des gesamten Bleis in einem Werkblei und einer Ansammlung des Kupfers im Kupfersteine. Das erhaltene Blei ist kupferhaltig und bereitet durch die Aussaigerung des Kupfers im Tiegel des Schachtofens Schwierigkeiten beim Schmelzbetriebe. Aus dem Werkblei kann man das Kupfer durch Seigern (s. Blei, Bd. **II**, 453) zur Abscheidung bringen. Die erhaltenen kupferhaltigen Schlicker, Seigerdörner u. s. w., gehen zum Schachtofen in die Beschickung zurück, wenn ihre Menge nicht so groß ist, daß sich ein besonderes Verschmelzen im Schachtofen auf Werkblei und Stein lohnt.

Der bleihaltige Kupferstein wird, sofern er nicht genügend Kupfer enthält, abgeröstet und einem besonderen Schmelzen im Schachtofen auf Werkblei und einen im Kupfer angereicherten Stein unterworfen. Das erhaltene Werkblei ist natürlich wieder kupferhaltig und der Stein wieder bleihaltig. Es ist nun möglich, in dieser Weise den Stein im Kupfer anzureichern (Muldenhütten i. Sa., Oker a. Harz, s. u.), daß seine Weiterverarbeitung sich im Flammofen auf Konzentrationsstein und Schwarzkupfer lohnt. Ein Teil des Bleies geht bei der Konzentrationsarbeit im Flammofen in die Flammofenschlacke, die daher wieder in den Kreislauf zurückgenommen werden muß, um das Blei zum Teil wieder als Werkblei zu erhalten und das Kupfer wieder in einem bleihaltigen Kupferstein anzusammeln. Ein Teil des Bleies geht natürlich in den Konzentrationsstein und das Schwarzkupfer, dieses verunreinigend. Diese mehrfachen Röst- und Schmelzprozesse verursachen natürlich nicht bloß sehr erhebliche Kosten, sondern sie führen gleichzeitig zu erheblichen Blei- und Silberverlusten.

In neuerer Zeit hat man an die Stelle der Weiterverarbeitung des bleihaltigen Kupfersteins im Flammofen (Oker a. Harz, s. u.) das Verblasen des Steins im Konverter in Anwendung gebracht. Hierbei werden natürlich große Mengen Blei und damit auch solche des Silbers verdampft, und es müssen daher gute Kondensationsanlagen für den Flugstaub und die Dämpfe vorgesehen werden. Gleichzeitig geht aber auch Blei in die Schlacke, die wieder auf Blei verarbeitet werden muß.

Der Bergbau des Rammelsberges liefert an Erzen: Kupfererze (rund 2000 *t*) in drei Sorten, I, II, III, mit im Durchschnitte 0,01% *Ag*, 8–18% *Cu*, 1–5% *Pb*, 4% *Zn*, 37% *S*, Meliererze (rund 30 000 *t*) mit im Durchschnitte 0,02% *Ag*, 4,3% *Cu*, 9% *Pb*, 22% *Zn*, 23% *S* und Kniest und Schwefelkies (rund 3000 *t*) als Zuschlagserze, welche nach Okerhütte geliefert werden, während die sog. Bleierze der HERZOG JULIUS-HÜTTE bei Astfeld und der FRAU SOPHIENHÜTTE bei Langelsheim (s. Blei, Bd. **II**, 418) zugeführt werden.

Die Erze enthalten etwas Gold, die Kupfererze bis zu 1,0 *g Au/t*, die Meliererze bis zu 1,5 *g Au/t*, die Bleierze unter 1 *g Au/t*. Die Erze enthalten weiter bis zu 0,12% *Bi*, 0,15% *As*, 0,12% *Sb*, 0,7% *Ni*, 0,04 *Co* und schließlich neben Tonerde nicht unerhebliche Mengen Bariumsulfat.

Der Gang der Verhüttung war bis vor kurzem auf der Oberhütte der folgende: Die Kupfererze I wurden in ungeröstetem Zustande beim Verschmelzen von geröstetem Kupfererz II und III zugegeben. Die letzteren Erze wurden, soweit sie schliechförmig sind, bis etwa 1914 in HASENCLEVER-Muffelöfen, von da ab in SPIRLET-Öfen, soweit sie stückförmig sind, in Kilns abgeröstet. Das Verschmelzen der Beschickung im Schachtofen ergibt einen Rohstein mit 0,025% *Ag*, 35,2% *Cu*, 20 bis 24% *S*, der zur Flammofenarbeit kommt, eine Speise, die zum Spleißofen kommt (s. S. 171), und eine Schlacke mit 0,001% *Ag* und unter 1% *Cu*.

Die Meliererze wurden, soweit sie stückförmig sind, in Kilns auf 11% *S* abgeröstet und in Haufen nachgeröstet, soweit sie schliechförmig sind, in HASENCLEVER- bzw. SPIRLET-Öfen abgeröstet. Sie werden mit geröstetem kiesigem Erz, Kniest, Spurschlacke u. s. w. im Schachtofen verschmolzen. Die Produkte sind Werkblei, Bleistein mit 0,025% *Ag*, 20–25% *Cu*, 3–4% *Pb*, 20–22% *S* und melierte Erzschlacke mit 0,001% *Ag*, 1,0% *Cu*, 0,8% *Pb*, 12% *Zn*. Der Bleistein wurde in Schachtöfen abgeröstet und im Schachtofen verschmolzen auf Werkblei, Bleisteinrohstein mit 0,03% *Ag*, 36% *Cu*, ein speisiges Produkt, Bleisteinkönigskupfer genannt, mit 0,3–0,5% *Ag*, 48–50% *Cu*, das zum Spleißofen geht (s. S. 171) und eine Schlacke, die mehr als 1% *Cu* enthält.

Der Rohstein und der Bleisteinrohstein wurden im Schachtofen geröstet und im Flammofen unter Zuschlag von rohem Kniest auf Spurstein mit 66% *Cu* und Spurschlacke mit 3–4% *Cu* verschmolzen. Der im Muffelofen bzw. SPIRLET-Ofen abgeröstete Spurstein wurde mit ungeröstetem Stein und Raffinierschlacke auf Schwarzkupfer mit 0,15–0,18% *Ag* und 92–95% *Cu* und Schwarzkupferschlacke mit 10–15% *Cu* verschmolzen. Das Schwarzkupfer wurde mit den Anodenrückständen der Elektrolyse und Zementkupfer auf Anodenkupfer mit 0,15–0,18% *Ag* und 98,5% *Cu* raffiniert, wobei eine Raffinierschlacke mit 25–40% *Cu* fällt.

Das Werkblei wird ebenso wie das Werkblei aus den Bleierzen in bekannter Weise auf Handelsblei und Güldisch Silber, das mit Schwefelsäure geschieden wird, verarbeitet (s. Blei, Bd. **II**, 452, Gold, Bd. **VI**, 1, Silber). Die Speisen und speisigen Produkte werden im Spleißofen verblasen und das erhaltene Granalienkupfer auf Kupfervitriol (s. S. 183) verarbeitet. Die Schlacken, soweit sie zinkreich sind, werden mit den zinkreichen Schlacken der beiden Bleihütten auf Zinkoxyd (s. Zink) zugute gemacht.

Dieser Prozeß hat im Laufe der letzten zehn Jahre in folgender Richtung eine Abänderung erfahren: Kiln- und SPIRLET-Öfen dienen als Vorröstöfen, Schliech vom SPIRLET-Ofen und gewalzte Stückerze vom Kiln werden in einem DWIGHT-Sinterapparat mit Sand unter Zuschlag von Roherz abgeröstet und agglomeriert, um dann zum Schachtofen zu gehen, u. zw. werden Meliererze und Kupfererze für sich verarbeitet. Die erhaltenen Rohsteine beider Schmelzprozesse werden gemeinsam in einem Kupolofen eingeschmolzen und im Konverter auf Schwarzkupfer, das ohne Raffination zur Elektrolyse geht, verblasen. Die Kiesabbrände, die als Zuschläge bei dem Schmelzofen benötigt werden, werden ebenfalls auf den DWIGHT-Apparaten agglomeriert.

In Oker wird also das Zink während der Schmelzprozesse im wesentlichen in die Schlacke getrieben, um es schließlich durch einen Verblaseprozeß aus der Schlacke in Form von Zinkoxyd oder Farbe wiederzugewinnen. Das Blei der kupferhaltigen Erze geht zum Teil in den Stein, aus dem es früher in der oben angegebenen Weise durch die verschiedenen Schacht- und Flammofenprozesse in umständlicher Weise unter erheblichen Verlusten wiedergewonnen wurde, während der jetzt in Anwendung stehende Konverterprozeß den ganzen Trennungsprozeß des Kupfers und Bleis um ein beträchtliches vereinfacht hat.

In Muldenhütten i. Sa. wird der kupferhaltige Bleistein durch Rösten und Schmelzen im Schachtofen unter Gewinnung eines Teiles des Bleies als Werkblei in einen bleihaltigen Kupferstein umgearbeitet, der im Flammofen weiter konzentriert wird und, auf Schwarzkupfer verschmolzen, als Ausgangsmaterial für die Kupfervitrioldarstellung dient (s. S. 184). Das Blei wird zum Teil in den Flammofenschlacken, zum Teil in den Laugereirückständen zurückerhalten, die in entsprechender Weise auf Werkblei verarbeitet werden.

In Altenau (Oberharz) wurde aus Bleikupfererzen aus Otavi (Deutsch-Südwestafrika) gewonnener Bleikupferstein verarbeitet. Die Zusammensetzung des bei der Schmelzarbeit fallenden Steines war nach Hesse (Das Verschmelzen stark bleihaltiger *Cu*-Steine, *Metallurgie* **1911**, 321) die nebenstehende.

Ag	0,04%	*Mn*	0,20%	*Sb*	0,10%
Cu	40,81%	*Zn*	1,88%	SiO_2	2,57%
Pb	23,65%	*S*	17,99%	*CaO*	1,17%
Fe	10,45%	*As*	0,20%	Al_2O_3	0,84%

Der auf 2 *mm* zerkleinerte Stein wird im Fortschaufelungsofen auf 5–7% *S* abgeröstet und das Röstgut unter Zuschlag von Schliechschlacke, Kupferschlacke, Kupferraffinierschlacke und 10% Koks vom Gewicht der Beschickung im Schachtofen verschmolzen. Dabei fallen Schwarzkupfer mit 43% *Cu*, 48% *Pb*, 8% *S* (55% vom Gewicht des Röstgutes), Kupferstein mit 62% *Cu*, 10% *Pb*, 10% *Fe*, 18% *S* (36% vom Gewicht des Röstgutes), Schlacke mit 1,0–1,5% *Cu*, 7% *Pb*. Das Schwarzkupfer wird im Spleißofen auf Spleißkupfer mit 96–97% *Cu* und bleihaltige Schlacke verblasen. Das Spleißkupfer wird auf Vitriol verarbeitet. Dabei fallen *Ag*-reiche Rückstände. Der Kupferstein mit 62% *Cu* wird nach vorhergehender Zerkleinerung auf 2 *mm* und teilweiser Abröstung einem zweiten Schlachtofenschmelzen unterworfen. Man erhält dabei Schwarzkupfer mit 84—85% *Cu*, 10% *Pb*, 2% *S*, wenig *Fe*, geringe Mengen von Kupferstein mit 71–72% *Cu*, 4% *Pb* und Schlacke mit 1,8–2% *Cu*, 3% *Pb*. Das Schwarzkupfer wird – um den *Pb*-Gehalt herabzudrücken – mit Anodenrückständen und Kupfergranalien gattiert, im Flammofen vorraffiniert und in Anodenplatten gegossen. Die bei den verschiedenen Prozessen (Schachtofenschmelzen, Arbeit am Spleiß- und Raffinierofen u. s. w.) fallenden Schlacken sind stark *Pb*-haltig. Soweit sie nicht beim Schachtofenbetrieb wieder als Zuschlag verwendbar sind, werden sie im Raschetteofen auf Werkblei verfrischt, wobei eine absetzbare Schlacke fällt.

Die Usine de Desargentation soc an. in Hoboken bei Antwerpen hat sich durch das *D. R. P.* 217 046 und das *E. P.* 19585 [1908] das folgende Verfahren für die Verarbeitung bleihaltiger Kupfersteine schützen lassen. Der Kupferstein wird auf Korn- bis Erbsengröße zerkleinert und unter Zuschlag von so viel SiO_2, wie zur Bindung des *Pb* notwendig ist, einem Verblaserösten bis zur Sinterung unterzogen. Durch diese Operation wird das *Pb* in das Silicat übergeführt, während das Cu_2S zum Teil oxydiert wird, zum Teil als solches unzersetzt bestehen bleibt. *As* und *Sb* werden zum größten Teil verflüchtigt, zum kleinen Teil bilden sie Bleiarseniate bzw. -antimoniate. Die Masse wird im Flammofen verschmolzen, wobei die bekannten Reaktionen zwischen den sulfidischen und oxydischen *Cu*-Verbindungen stattfinden und metallisches *Cu* abgeschieden wird, während das *Pb* und die Arseniate u. s. w. sich verschlacken. Ein Überschuß von *CuO* in der Masse ist insofern von Vorteil, als dadurch etwa reduziertes *Pb, As, Sb* wieder oxydiert und verschlackt wird. Man erhält auf diese Weise in einmaligem Schmelzen ein fast bleifreies *Cu*.

In sehr eingehender Weise hat sich Hesse (l. c.) mit der Frage der bleiischen Kupfersteine befaßt und im hüttenmännischen Institut der technischen Hochschule Aachen zahlreiche Versuche zu ihrer Lösung angestellt.

Hesse wollte das Blei des Steines als Metall abscheiden und Eisen und Kupfer in einem Stein ansammeln, während ein Teil des Eisens verschlackt werden sollte. Die Versuche in dieser Richtung schlugen fehl. Das Ergebnis seiner Versuche kann man kurz in folgender Weise zusammenfassen: Eine Ausscheidung von metallischem Blei aus bleihaltigem Kupferstein ist durch einfaches Reaktionsschmelzen nicht herbeizuführen. Wenn die Menge der Oxyde so groß ist, daß eine Metallausscheidung eintreten muß, so erhält man immer eine Legierung von Blei und Kupfer. Verschmilzt man aber den genügend abgerösteten Stein unter Zuschlag einer ausreichenden Menge Kieselsäure, so erhält man das Kupfer als Metall mit wenig Blei und eine Schlacke, aus Silicaten des Bleis und Eisens bestehend, während bei richtig gewählter Beschickung kein Stein fällt. Dieser Arbeitsgang würde dem obigen Verfahren nach dem *D. R. P.* 217 046 entsprechen.

In Nordamerika wird der Bleikupferstein durch Verblasen verarbeitet. Nach einem vorliegenden Bericht (*Metallurgie* **1915**, 120) hat man auf der Hütte der International Smelting Co. in Tooele, Utah, bis 1913 zunächst in üblicher Weise den Bleikupferstein von den Bleihochöfen unter Zuschlag von Silicaterzen im basischen Konverter verblasen und dabei metallisches *Cu*, Konverterschlacke und Bleirauch erhalten. Seit 1914 hat man das Verfahren dahin modifiziert, daß man den vom Hochofen kommenden flüssigen Stein im basischen Konverter ohne Zusatz von SiO_2 und Flußmittel bis zur vollständigen Entfernung des Bleies verbläst. Dabei wird notwendigerweise die Charge überblasen und viel *Cu* zu Cu_2O oxydiert. Um letzteres wieder zu reduzieren, schlägt man nach der

Entfernung des *Pb* flüssige Eisenschlacke vom Flammofenbetrieb zu, so daß schließlich neben dem metallischen *Cu* noch eine kupferreiche, aber bleifreie Schlacke resultiert. Auf diese Weise verrreidet man also die Bildung einer Bleischlacke, die früher 45% des im Stein enthaltenen *Pb* aufnahm und im Schachtofen besonders wieder auf *Pb* gefrischt werden mußte. Bei der neuen Modifikation geht sämtliches *Pb* in den Hüttenrauch der in Sackhäusern aufgefangen wird. Nachstehend sei die Analyse eines im Jahre 1914 verarbeiteten Bleikupfersteins und des dabei erhaltenen Sackhausrauches angeführt.

	% *Pb*	% *Cu*	g *Ag* pro t	% *SiO*	% *Fe*	% *CaO*	% *S*	% *Zn*
Bleistein	15,0	9 05	575,5	–	37,9	–	23,0	5,4
Sackhausrauch . .	64,2	0,37	161,6	0,2	0,4	–	6,0	10,4

Hieraus geht hervor, daß es auf diese Weise gelingt, selbst recht armen Stein glatt aufzuarbeiten, dagegen steht zu befürchten, daß die Silberverluste recht erheblich sein dürften.

MENZEL (Studien zur Frage der Verhüttung der sog. melierten Erze u. s. w. Dissertation. Knapp, Halle 1915) hat Versuche über die Verarbeitung von melierten Erzen im elektrischen Ofen ausgeführt, die aber zu keiner praktischen Anwendung führten.

2. Die Verarbeitung von Speisen.

Wie schon erwähnt, fallen auf Hüttenwerken, die auf die Verarbeitung arsen-(antimon-) haltiger Erze angewiesen sind, neben Rohstein in mehr oder minder beträchtlichen Mengen auch sog. Speisen. In den Speisen ist der *S* durch *As* (*Sb*) ersetzt. Ebenso wie die Steine sind sie oft edelmetallführend. Ihre eigenartige chemische Zusammensetzung erfordert eine besondere Verarbeitung. Diese kann durch Verblasen in dem sog. Spleißofen – eine Art Flammofen – in der Weise erfolgen, daß *As* und *Sb* zum größten Teil oxydiert und verflüchtigt, *Fe*, *Zn*, *Pb* verflüchtigt oder verschlackt werden. Das Haupterzeugnis der Spleißarbeit, das Spleißkupfer, ist immer noch sehr unrein. Es wird meist granuliert und auf Vitriol verarbeitet oder zu Anoden gegossen und elektrolysiert, seltener auf trockenem Wege fertig raffiniert. Die beim Spleißen fallenden Krätzen werden wieder aufgearbeitet. Eine besondere Ausbildung hat der Spleißprozeß in Oker im Harz erfahren.

Die Erze des Rammelsbergs, die hauptsächlich auf den Unterharzer Hütten verarbeitet werden, halten 0,05 – 0,2% *As*. In Oker fallen bei den verschiedenen Betrieben namentlich 2 typische Arten von Speisen, eine arme und eine reiche (speisiges Schwarzkupfer) von nebenstehender Zusammensetzung (HUHN, *Glückauf* 41, 1165 [1905].

	Reiche Speise %	Arme Speise %
Cu	51,73	25,85
Ag + *Au* .	0,175	0,085
Pb	35,20	16,68
Bi	1,63	–
As	2,75	11,04
Sb	3,34	13,50
Fe . . .	1,65	22,17
Co	0,24	1,11
Ni . .	0,13	1,60
Zn . .	1,82	3,31
S	1,38	4,13

Die ursprünglichen Spleißöfen hatten einen runden Herd und waren nach Art eines deutschen Bleitreibeherdes eingerichtet. Die heutigen modernen Öfen sind als Raffinieröfen gebaut. Es sind 2 Öfen vorhanden, die am Anfange des jetzigen Jahrhunderts in Betrieb genommen worden sind. Sie haben einen rechteckigen Herd von 3150 (3400) *mm* Länge und 1950 (2000) *mm* Breite. Im übrigen sind sie ganz gleich eingerichtet. Die Heizung erfolgt mit Steinkohlen (Planrost mit Unterwind). Der Gebläsewind wird zu beiden Seiten der Feuerbrücke durch 2 Blechdüsen eingeführt. Beide Öfen sind an den Seiten des Herdes mit wassergekühlten Eisenmänteln versehen. Der Boden des Herdes besteht aus einer 8 *mm* starken Eisenplatte, die mit den Wassermänteln lose verbunden ist. Auf die Eisenplatte wird eine Mergelschicht aufgestampft, die sich nach der Mitte zu verjüngt, so daß hier die Herdtiefe gebildet wird. Auf die Mergelschicht kommt eine Rollschicht aus Schamottesteinen und auf diese erst das eigentliche Herdfutter aus einem Gemenge von 80 Tl. Mergel und 20 Tl. Tonschiefer. Es wird auf diese Weise ein schüsselartiges Becken erzeugt, dessen Tiefe am Rande 120 (180) und in der Mitte 150 (210) *mm* beträgt. In der Mitte einer der beiden Längsseiten sind die Stichöffnungen angebracht, die bis auf die Herdsohle führen. Vor den Stichöffnungen liegt ein Gestübbebett, welches bei Notabstich das Metall aufnehmen kann. Gegenüber der Feuerbrücke befindet sich das durch Schiebetür verschließbare Schlackentor. Über ihm ist zum Schutz der Arbeiter ein Rauchfang angebracht. Das Einsatztor ist auf einer Längsseite unweit der Stichöffnung eingebaut. Der Fuchs des Ofens ist an die große Zentralesse angeschlossen. Um das Aufbringen (Aufstampfen) des Herdes zu erleichtern, ist der mittlere Teil des Herdgewölbes abnehmbar eingerichtet. Dieser Teil besteht aus einem entsprechend gebogenen Gerüst aus ⊥-Eisen, das mit Schamottesteinen ausgesetzt ist. Der Betrieb an den Öfen gestaltet sich folgendermaßen: Auf den ganz neu aufgestampften Mergelherd werden als erster Einsatz 3,5 (5) *t* arme Speise in großen Stücken eingebracht. Nach dem Beschicken des Ofens werden alle Türen geschlossen, Fugen und Ritzen luttiert, der Inhalt bis auf Rotglut erhitzt und einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das Gut röstet ab, ohne zu schmelzen; *As*, *Sb*, *S* werden zum größten Teil als As_2O_3, Sb_2O_3, SO_2 verflüchtigt, *Fe*, *Cu* und *Pb* bleiben

zum Teil als Oxyde zurück; ein Teil des Pb geht als Metall in den Herd. Nach beendeter Röstung wird die Beschickung in scharfem Feuer niedergeschmolzen. Dabei entstehen auf der Badoberfläche schaumartige Gebilde, die wahrscheinlich aus Eisenschwamm bestehen. Sie werden mit der Kratze abgezogen. Darauf wird der Gebläsewind (38 – 40 *mm Hg*) angestellt, und die eigentliche Verschlackung beginnt. Zuerst verbrennt das Fe und verschlackt sich mit dem SiO_2 des Herdes, es folgen Pb und Sb. Zn geht teils in die Schlacke, teils wird es verflüchtigt. Als hartnäckigster Fremdkörper verbleibt As. Zu seiner Entfernung läßt man das Bad abkühlen, bis es in einen teigartigen Zustand übergegangen ist. Wenn eine dem Ofen entnommene Löffelprobe unter starkem Abrauchen von As schnell erkaltet, so stellt man das Gebläse ab und läßt die Temperatur weiter bis auf dunkle Rotglut zurückgehen. Es bilden sich Dämpfe von As_2O_3, die nach dem Flugstaubkanal entweichen. Beim Nachlassen des Rauches feuert man ev. nochmals an, um die Operation zu wiederholen. Nach ihrer Beendigung ist die Konzentration des Badinhalts auf etwa 75% Cu gebracht. Es erfolgt der zweite Einsatz mit 2,5 (3,0) *t* reicher Speise, es wird von neuem angefeuert, abgeröstet, eingeschmolzen und verblasen, ein nochmaliges Abrauchen unterbleibt. Gegen Ende des Verblasens nimmt die Schlacke die rote Farbe des Cu_2O an. Durch häufige Proben kontrolliert man den Fortgang des Prozesses, bis der Kupfergehalt auf 90 – 93% gestiegen und das Bad fertig zum Abstechen ist. Unter 90% Cu ist das Metall noch zu unrein, über 93 Cu ist es stark mit Cu_2O vermengt, wodurch beim Granulieren sandartige massive Körner fallen, die sich schwer in H_2SO_4 lösen. Der Abstich erfolgt durch Öffnen der einen Stichöffnung mittels einer schwachen Stahlstange. Das Metall wird in schwachem Strahl über das Gestübbebett nach dem mit Wasser gefüllten Granulierbassin geleitet. Vor dem Eintreten in dieses wird es durch einen starken Wasserstrahl getroffen, wodurch es in feine Blättchen zerstäubt, die im Bassin schnell erkalten. Eine Jahresdurchschnittsanalyse ergab folgende Zusammensetzung der Granalien:

Cu 91,470%	Pb 0,887%	Sb 2,133%
Ag 0,462%	Bi 0,286%	Fe 0,028%
Au 0,0154%	As 3,863%	$Ni + Co$ 0,750%

Das Ausbringen pro 1 *t* Einsatz im Jahresdurchschnitt betrug 1904 201 *kg* Granalien, 23 *kg* Werkblei, 901 *kg* Verblaseschlacke bei einem Kohlenverbrauch von 237 *kg*. Die Granalien werden in Oker auf Vitriol verarbeitet, der dabei fallende silberhaltige Schlamm wird im Treibherd eingetränkt. Die Verblaseschlacken, Krätzen, Abstriche und alter Herd werden mit Kiesabbränden und rohem Schwefelkies gattiert und im Schachtofen verschmolzen. Dabei fallen Werkblei, Speise, Stein und absetzbare Schlacke.

In Brixlegg wurde das Spleißkupfer in Anodenform gegossen und elektrolysiert. Um ein reines Elektrolytkupfer zu erhalten, darf nur mit geringen Stromdichten (30 – 50 *A*/m^2) gearbeitet werden.

PAPENCORDT (*Metall u. Erz* 16, 6 [1919]) hat Versuche ausgeführt, im elektrischen Ofen Speise mit 23,5% Cu, 16,3% Pb, 12,1% As, 13,2% Sb, 26,2% Fe, 2,9% $Ni + Co$, 3,1% Zn, 2,1% S, 0,12 $Ag + Au$ mit einem Schwefelungsmittel, Pyrit, unter Luftabschluß zu verarbeiten. Er erhielt hierbei einen arsenfreien bleireichen Kupferstein mit 26% Cu und 0,03% Sb, eine bleiische Speise mit 3,7% Cu, 16,5% Sb und 0,08% As, eine Schlacke mit 0,2% Cu und ein Sublimationsprodukt mit 45,3% As, 0,5% Cu, wenig Sb, Fe, Pb, Zn; 87% des vorgelaufenen Kupfers wurden im Kupferstein und 12% in der Speise erhalten. Den Kupferstein will PAPENCORDT unter Zuschlag von sauren Zuschlägen der Sinterröstung unterwerfen und dann unter Zuschlag von Rohstein im elektrischen Ofen auf Rohkupfer, das das Nickel und Kobalt enthält, und auf Schlacke, die alles Blei aufnimmt, verschmelzen. Die Speise soll mit Natriumsulfat und Kohle aufgeschlossen und auf nassem Wege verarbeitet werden.

3. Verhüttung von Erzen, welche das Kupfer in oxydischer Form und als Metall enthalten.

Die Verhüttung oxydischer Erze (eigentliche Oxyde, Carbonate, Silicate u. dgl.) erfordert keine besonderen Maßnahmen, sobald sie keine ungewöhnliche Zusammensetzung aufweisen. Früher wurden diese Erze auf Hütten, die ausschließlich auf sie angewiesen waren oder doch große Mengen davon zu verarbeiten hatten, unter Zusatz von Koks und ev. von Verschlackungsmitteln in kleinen Schachtöfen direkt auf Schwarzkupfer verschmolzen. Diese Arbeitsweise ist wohl kaum noch in Anwendung. Jetzt reiht man diese Erze an passender Stelle in den laufenden Verhüttungsgang der geschwelten Erze ein, verschmilzt sie z. B. mit den gerösteten Sulfiden im Schachtofen oder schlägt sie, wenn sie sehr reich an Cu sind, bei der Konzentrationsarbeit zu u. s. w. Wasser und Kohlensäure werden meistens durch vorgehendes Calcinieren entfernt. Sehr arme und sehr saure Erze sind für die Verarbeitung auf trockenem Wege im allgemeinen nicht geeignet; man ist für ihre Nutzbarmachung auf den nassen Weg angewiesen (s. u.). In neuester Zeit allerdings bilden stark saure oxydische Erze ein gesuchtes Zuschlagsmittel beim Verblasen von Kupferstein im basischen Konverter.

Erze, welche das Cu in metallischem Zustande enthalten, finden sich zwar ziemlich häufig, jedoch selten in großen Mengen. Eine Ausnahme bildet das bekannte große Vorkommen bei Calumet am Oberen See in Nordamerika. In Calumet unter-

zieht man diese Erze vorerst einer weitgehenden mechanischen Aufbereitung, um das metallische *Cu* von dem anhaftenden Nebengestein zu befreien. Die Aufbereitungsanstalten liefern der Schmelzhütte das Material in einzelnen, nach Korngröße getrennten Sorten. Die metallurgische Behandlung besteht in einem Ausschmelzen des metallischen *Cu* und darauffolgender Raffination. Beide Operationen werden entweder in demselben Flammofen vorgenommen, oder man benutzt auch für Ausschmelzen und Raffinieren getrennte Flammöfen (F. Nielsen, *Metallurgie* **1915**, 439).

B. Die Gewinnung von Kupfer auf nassem Wege durch Laugen der Erze und Fällen des Kupfers aus den erhaltenen Lösungen.

Die Gewinnung des Kupfers aus den Erzen durch Auslaugen ist ein der Natur abgelauschtes Verfahren. Nicht selten sind die Grubenwässer, die aus alten, oft schon längst nicht mehr betriebenen Bauen zutage kommen oder aus alten Halden hervorsickern, mehr oder minder reich an Salzen des *Fe* und *Cu*. Am häufigsten trifft man auf die Sulfate dieser Metalle vielfach in Begleitung von freier H_2SO_4. Der Gehalt an *Cu* in diesen Wässern ist mitunter so groß, daß sich ihre Aufarbeitung verlohnt. Als ein sehr bekanntes Beispiel für derartige Erscheinungen ist der Rio-Tinto-Fluß in der spanischen Provinz Huelva anzuführen. Er lieferte in der Mitte des vorigen Jahrhunderts der Grube von Rio Tinto jährlich 75000 *kg Cu* und soll auf Grund längerer Beobachtung und Berechnung dem Meer seit Untergang des Römischen Reiches bis Mitte des vorigen Jahrhunderts 70000—80000 englische *t Cu* in gelöstem Zustande zugeführt haben (vgl. Schönichen, Die Schwefelkieslagerstätten der Provinz Huelva, *Berg-Hütten Ztg.* **1863**, 200). Der Salzgehalt dieser Wässer kann nur auf eine Oxydation (Verwitterung) der ursprünglichen Sulfide durch die Atmosphäre und Feuchtigkeit unter Beihilfe von Druck, gesteigerter Temperatur und anderen Momenten zurückgeführt werden. Es lag nahe, daß man die natürlichen Vorgänge nachzuahmen und namentlich auf Erze anzuwenden suchte, die der Verhüttung auf dem Schmelzweg ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Hierher rechnen besonders arme Erze mit Gehalten unter 2% *Cu* und Erze mit hohem SiO_2-Gehalt. Außerdem können auch lokale Verhältnisse (Mangel an Brennstoff u. dgl.) für die Wahl des nassen Weges bestimmend sein.

Das *Cu* ist in den zu laugenden Erzen als Oxyd, Carbonat, Sulfat, Sulfid, Chlorid, Phosphat, Arseniat, Arsenid u. s. w. vorhanden. Die Erze werden der Laugung entweder in rohem Zustande unterworfen, oder sie werden erst vorbereitet (Röstung). Als Lösemittel dienen Wasser, verdünnte Säuren, Salzlösungen, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $(NH_4)_2CO_3$, $CaCl_2$ u. a. Ein merklicher Gehalt an Carbonaten, Kalk und anderen Basen ist begreiflicherweise für das Laugeverfahren mit Säuren ungünstig und kann das Erz für diesen Zweck ganz ungeeignet machen. Die Schwefelsäurelaugerei findet bekanntlich auch Anwendung für die Gewinnung von Gold und Silber aus edelmetallhaltigen Hüttenerzeugnissen (Konzentrationsstein, Spleißkupfer, güldiges Silber u. s. w.). Darüber s. später. Die Gewinnung des *Cu* aus den Laugen erfolgt durch Fällung mit Eisen, Kalk, Schwefelwasserstoff, auf elektrolytischem Wege oder durch Auskrystallisation in Form von Vitriol.

Obwohl ziemlich weit verbreitet, hat das Laugeverfahren der Produktion nach lange keine wesentliche Rolle gespielt. Das auf diesem Wege hergestellte Kupfer bildete immer nur einen geringen Bruchteil der gesamten Kupfererzeugung. Erst der neueren und neuesten Zeit blieb es vorbehalten, auch hier eine beachtenswerte Wandlung herbeizuführen. Wieder war es das mit Kupfer reich gesegnete Amerika, von dem diese Wandlung ausging. Einerseits sind gewaltige Bergwerksunternehmungen (Chuquicamata in Chile, Ajo in Arizona u. a.) neu gegründet worden, deren Erzeugnis ausschließlich auf dem Wege des Laugens gewonnen wird, andererseits hat man auf den meisten Hütten Nordamerikas der Verwertung der Abgänge eine erneute Aufmerksamkeit geschenkt (vgl. Nugel, Fortschritte in der Metallurgie von *Zn, Cu,*

Pb, Au und *Ag* im Jahre 1913, *Metall u. Erz* **1914**, 226). Kupferführendes Material, das man sonst als unverwertbar auf die Halde gestürzt hat, wird jetzt wieder herbeigeholt und mit großem Erfolge auf dem Wege des Laugens verarbeitet. Das Ausbringen beträgt in den meisten Fällen 90%, oft mehr.

Wir haben auch bei dem nassen Wege verschiedene Arbeitsverfahren zu unterscheiden und teilen sie folgendermaßen ein:

I. Rösten und Laugen der Erze und anderer Materialien. 1. Behandlung von Sulfaten, Oxyden, Carbonaten; 2. Behandlung der sulfidischen und gemischten Erze; *a)* Laugen der Erze ohne Vorbehandlung, *b)* Laugen der Erze mit vorgehender Röstung; 3. die Schwefelsäurelaugerei in Anwendung auf Konzentrationsprodukte; 4. die chlorierende Röstung.

II. Die Fällung des Kupfers aus den Laugen. 1. Die Fällung mit Eisen; 2. die Fällung mit Schwefelwasserstoff; 3. die Fällung mit Kalkmilch; 4. die Fällung durch den elektrischen Strom. 5. Die Gewinnung des Kupfers als Vitriol.

I. Rösten und Laugen der Erze und anderer Materialien.

1. Behandlung von Sulfaten, Oxyden, Carbonaten.

Die neutralen und sauren Sulfate des Kupfers sind wasserlöslich. Zur Lösung von basischen Sulfaten, Oxyden und Carbonaten verwendet man verdünnte Schwefelsäure, ausnahmsweise andere Lösungsmittel. Die anfangs schwierige Frage der Apparatur kann als gelöst gelten. Konstruktionsteile aus metallischem *Cu* oder *Fe* dürfen natürlich nicht mit den Laugen in Berührung kommen, selbst *Pb* erweist sich nicht als haltbar, sobald die Erze chlorhaltig sind. Früher benutzte man als Laugegefäße fast ausschließlich Holzbottiche von 10—20 m^3 Inhalt mit Bleiauskleidung und Vorrichtung zum Rühren durch Einblasen von Luft, Dampf u. s. w. Für die heutige Massenverarbeitung erwiesen sich diese Gefäße als viel zu klein, an ihre Stelle sind einfache 4eckige Kästen oder auch runde Bottiche von großer Kapazität getreten. Man führt die Apparate meist aus Holz, Eisenbeton u. dgl. aus und versieht sie mit einem säurefesten Anstrich; oft aber ist diese Maßregel gar nicht nötig.

Eines der größten Kupferbergwerke der Welt ist die Chuquicamata Mine in Chile. Das Vorkommen liegt in der Kordillere und gehört zu der Provinz Antofogasta mit dem gleichnamigen Hafenort. Eine Straßen- oder Bahnverbindung zwischen dem Hafen und der Lagerstätte bestand früher nicht. Nur auf schmalen Maultierpfaden waren die Minen zu erreichen. Diese befanden sich in den Händen zahlreicher Besitzer, von denen nur einige das Vorkommen in primitivster Weise auszunutzen suchten. Meist waren es Indianer, die unter einem chilenischen Aufseher einen einfachen Tag- und Stollenbau betrieben. Die obenauf liegenden oxydischen Erze wurden als zu arm ohne weiteres auf die Halde gefahren und hatten sich daselbst trotz der kleinen Betriebe in großen Massen angehäuft. Nur bessere Erze mit 15% *Cu* und darüber wurden für die Verwertung ausgehalten und, in Säcken verpackt, auf Maultieren zu Tal und nach der Küste gebracht. Obwohl das ganze Vorkommen nur wenig aufgeschlossen war, so traten doch schon damals die ungeheuren Schätze an Erzen (Kupferglanz, Buntkupferkies, Kupferkies) dem Beschauer vor die Augen. So reich aber augensichtlich das Vorkommen war, so ungünstig waren alle anderen Verhältnisse. Die Lagerstätte war etwa 150 *km* von der Hafenstadt entfernt in einem vegetationslosen wüsten Gebirge ohne Weg und Steg, nur auf schmalen Maultierpfaden erreichbar. Kein Holz und kein Brennmaterial, kein Wasser zum Speisen von Kesseln und Betreiben von Dampfmaschinen, mußte doch vielfach das Trinkwasser stundenweit in kleinen Fässern auf Maultieren herbeigeholt werden. Im Jahre 1910 unternahm es ein amerikanisches Konsortium, dem später die Firma GUGGENHEIM in New York beitrat, die Einzelminen aufzukaufen und den Umfang des Vorkommens durch großzügige Untersuchungsarbeiten und Bohrungen festzulegen (s. *Engin-Mining Journ.* **1914** und The Chuquicamata Mines, *Metall u. Erz* **1914**, 352, sowie YEATMAN, Mine of Chile Exploration Co., Chuquicamata, *Metall u. Erz* **1916**, 204).

Bis zum 25. April 1915 war das Vorhandensein von rund 204 400 000 *t* oxydischer Erze mit 1,95% *Cu*, 65 800 000 *t* gemischter Erze mit 2,98% *Cu* und 33 000 000 *t* sulfidischer Erze mit 2,47% *Cu* nachgewiesen, ohne daß man damit die Grenzen der Lagerstätte erreicht hatte. Die oxydischen Kupfererze bestehen in Brochantit, $CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, daneben Chalkanthit, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Atakamit, $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$ u. a. Die Zusammensetzung der oxydischen Erze ist nach der oben genannten Quelle die folgende: CuO 2,66%, SiO_2 67,48%, CaO 0,61%, MgO 0,24%, Al_2O_3 13,39%, Fe_2O_3 1,86%, MnO_2 0,02%, Na_2O 3,46%, K_2O 0,84%, SO_3 1,76%, HNO_3 0,05%, S (Sulfid) 0,03%, Cl 0,40%, Feuchtigkeit 0,30%, Glühverlust 6,80%.

Das Erz wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt und das *Cu* aus den Laugen elektrolytisch gefällt. Die zu diesem Zwecke seinerzeit angestellten Versuche ergaben:

1. Das kupferführende Mineral ist in kalter, verdünnter H_2SO_4 leicht löslich. Mithin ist nur eine grobe Zerkleinerung des Materiales notwendig. 2. Der Verbrauch an Schwefelsäure hält sich in

mäßigen Grenzen, da das Erz selbst H_2SO_4 enthält, wodurch die Verluste an dieser in den Rückständen und durch Lösen von Fremdkörpern reichlich gedeckt werden. 3. Auch bei wiederholter Benutzung des Lösungsmittels sammeln sich in ihm keine schädlichen Beimengungen an, mit Ausnahme von Chlor. 4. Aus den Laugen ist ein sehr reines Elektrolytkupfer zu erhalten. Die durchschnittliche Extraktion betrug 90,09%, die gewaschenen Rückstände enthielten noch 0,04% wasserlösliches *Cu*.

Seit dem Jahre 1915 ist die erste Abteilung der Anlage in Betrieb. Sie wurde für eine tägliche Verarbeitung von 10000 *t* Roherz errichtet. Die Kraftstation an der Küste (erbaut von SIEMENS-SCHUCKERT und ESCHER, WYSS & CO.) liefert 40000 *kW*, doch wurde ein Ausbau auf das Doppelte vorgesehen. Drei Wasserleitungen von je 65–90 *km* Länge führen ein Wasserquantum zu, das zur Laugung von täglich 40000 *t* ausreichend ist. Das Erz wird mittels Steinbrecher und Garfieldwalzen auf $6^1/_2$ *mm* zerkleinert und dann auf Transportbändern den Laugebottichen von 8000 m^3 Inhalt zugeführt. Die gelaugten und gewaschenen Rückstände werden durch Elevatoren ausgetragen und durch Transportriemen auf die Halde gebracht. Die Laugebottiche sind aus schwerem Eisenbeton hergestellt und mit einer säurefesten Auskleidung versehen, die aus Asphalt, vermischt mit Quarz- oder Granitstückchen, besteht. Während einer mehr als 1 Jahr dauernden Betriebszeit hat das Material keine undichten Stellen gezeigt und ist auch bei einer Temperatur von 50° nicht weich geworden. Etwa 100 *mm* oberhalb des Bodens ist ein Filter eingebaut, das aus 50 *mm* starken Holzplanken (Latten, Brettern) mit dazwischen gelegten Cocosfaserstoff besteht. Die filtrierte Lauge wird durch 8 150 *mm* weite Rohre abgezogen, die gleichmäßig über den Boden verteilt sind. Als Hauptlaugenleitung dienen eiserne, innen verbleite Rohre mit 225 *mm* bzw. 400 *mm* Durchmesser. Als Förderungsmittel sind Zentrifugalpumpen aus Letternmetall eingebaut. Man rechnet auf das Laugen eines Bottichs einen Zeitraum von 6 Tagen, davon kommen 1 Tag auf das Füllen, 2 Tage auf das Laugen, 2 Tage auf das Waschen der Rückstände und 1 Tag auf das Austragen derselben. Zum Laugen verwendet man entkupferten Elektrolyt mit 5,5% freier Schwefelsäure. Die Laugerückstände enthalten 0,12% *Cu*. Bevor die Laugen zur Elektrolyse gehen, passieren sie eine Entchlorungsanlage. Die Leistungsfähigkeit dieser ersten Anlage beträgt 165 *t Cu* pro Tag, d. i. pro Jahr rund 60000 *t Cu*. Inzwischen ist die Anlage so weit vergrößert worden, daß sie täglich 20000 *t* Erz verarbeitet, die etwa jährlich rund 100000 *t* Kupfer liefern.

In Ajo im südwestlichen Arizona hat man ein Vorkommen von 40000000 *t* Erz mit etwa $1^1/_2$% *Cu* festgestellt; davon sind 12000000 *t* oxydischer Natur; der Rest besteht in sulfidischen und Mischerzen. Durch Laugen mit verdünnter H_2SO_4 erhält man aus den oxydischen Erzen des Ajo-Typs ein hohes *Cu*-Ausbringen. Eine Zerkleinerung auf 6 *mm* genügt; man erhält dabei eine klare Lauge und wenig Schlamm (vgl. RIQUETTO, *Metall u. Erz* **1915**, 12).

Als neuere Anlagen kleineren Umfanges sind zu nennen Butte und Duluth und die BULHAWKER CO. in Butte. Das Vorkommen besteht in einem zersetzten Granit mit 80% SiO_2, etwas *Al* und *Fe*. Das Erz enthält etwa 2% *Cu* in Form von Cuprit, Malachit, Azurit u. dgl., kein Edelmetall. Es wird auf 9 Maschen (2 *mm*) zerkleinert und in V-förmigen Behältern gelaugt; neuerdings soll jedoch für diesen Zweck eine lange Batterie von DORR-Klassierapparaten (s. Bd. I, 779) aufgestellt werden. Das Erz läuft langsam durch die Apparate, während im Gegenstrom die Lauge- bzw. Waschflüssigkeit zugeführt wird. Die Anlage von Butte und Duluth hat eine Leistungsfähigkeit von etwa 100 *t* pro Tag. Die Ausbeute beim Laugen beträgt 87–90% (cf. NUGEL, Fortschritte in d. Met. von *Zn*, *Cu*, *Pb* u. s. w. im Jahre 1913, *Metall u. Erz* **1914**, 226).

Bei dem NEILL-Prozeß wird das Erz mit schwefliger Säure behandelt, wobei sich Kupfersulfit bildet, das unlöslich ist, sich aber mit Kupferoxyd in $(Cu_2SO_3 + CuSO_3) + CuSO_4$, deren ersteres in einer Lösung von schwefliger Säure löslich ist, umwandelt. Durch Erhitzen werden 66–75% *Cu* unter Bildung von Kupfersulfat als $(Cu_2SO_3 + CuSO_3)$ ausgefällt.

Bei dem VAN-ARSDALE-Prozeß wird das oxydische Erz mit Schwefelsäure gelaugt. Bei Sättigung der Lösung mit schwefliger Säure findet folgende Reaktion statt:

$$3\,CuSO_4 + 3\,SO_2 + 4\,H_2O = (Cu_2SO_3 + CuSO_3) + 4\,H_2SO_4.$$

Durch Erhitzen der Lösung in geschlossenen Gefäßen wird Kupfer zur Abscheidung gebracht:

$$(Cu_2SO_3 + CuSO_3) + 4\,H_2SO_4 = Cu + 2\,CuSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Ein ähnliches Verfahren schlägt die GERNET COPPER LTD. vor, um Kupferoxyde bzw. -carbonate mittels SO_2 in Lösung zu bringen (*D. R. P.* 151658). Das Erz wird in breiigem Zustande in geschlossenen, geneigten Rinnen mit Unterstützung eines Wasserstromes langsam abwärts geführt, während von unten gasförmiges SO_2 entgegenströmt und das *Cu* als Sulfit in Lösung bringt. Das Kupfer kann nun entweder durch Eisenabfälle oder durch Kochen der Lösung als solches ausgefällt oder auch durch Elektrolyse ausgeschieden und dann weiter verarbeitet werden. Die Verfahren kranken daran, daß $CuSO_3$ selbst in SO_2-haltigem Wasser sehr wenig löslich ist.

In Stadtberge wurden früher carbonatische Kupfererze mit Salzsäure gelaugt.

Oxydische Erze, die neben Kupfer noch andere säurelösliche Bestandteile, wie Kalk u. dgl., enthalten, also stark basischen Charakter tragen, sind für die Laugung mit Säuren u. s. w. wegen des hohen Verbrauches an Lösungsmitteln nicht geeignet.

Nach SCHMIERKA (*Metall u. Erz* **1914**, 66) betrug bei der Behandlung der Shannon copper ores von der Zusammensetzung: *Cu* 1,90%, SiO_2 40,80%, *Fe* 16,50%, Al_2O_3 8,40%, *CaO* 5,80%, *MgO* 9,60% *Zn* 1,30%, *Mn* 0,70%, *S* 0,55%, *Au* Spuren, *Ag* Spuren, der Verbrauch an H_2SO_4 7,5—8,8 *kg* pro 1 *kg* ausgelaugtes *Cu* bei einer Extraktion von 81%. Für jedes Kilogramm gelöstes *Cu* waren gleichzeitig 4,3 *kg* andere Oxyde mitaufgelöst worden. Man half sich in folgender Weise: Das Erz wurde in groben Stücken (500 *mm* Durchmesser) auf einen brennenden Haufen von Schwefelkies aufgeschichtet, der nach Art der gewöhnlichen Haufen mit Laufkanälen und Schornsteinen versehen ist. Auch in das Haufwerk der oxydischen Erze sind solche Kamine eingebaut, wie überhaupt dafür gesorgt wird, daß die Röstgase das Erz gleichmäßig durchdringen können. Das Erz wird mit Ferrosulfatlaugen (vom Fällen des *Cu* mit *Fe*) übergossen und eine 30 *cm* dicke Decke von Erzfein aufgebracht. Auf 100 *t* Schwefelkies schüttet man gewöhnlich 1000 *t* oxydische Erze. Die Brenndauer des Haufens währt 5—6 Monate. Unter der Einwirkung von SO_2, Luft, Wärme, Feuchtigkeit und $FeSO_4$ vollzieht sich eine weitgehende Zersetzung des Erzes. Es bilden sich Sulfate und leicht oxydierbare Sulfite, die sich mit Wasser extrahieren lassen. Die Extraktion beträgt bei gut gehender Röstung 72,6—82,2% ohne Verwendung von Säuren. Das Erz wird in runden Behältern von 7,62 *m* Durchmesser, 1,524 *m* Höhe und etwa 70 m^3 Inhalt gelaugt. Der Einsatz beträgt 75 *t*. Die Bottiche sind mit einer Filtereinrichtung versehen. Als Vorteile des Verfahrens werden die Verwendung des Erzes in groben Stücken, die billigen Anlagekosten, die Vermeidung einer Schwefelsäureanlage und die Nutzbarmachung der Eisensulfate bezeichnet. Dagegen darf nicht vergessen werden, daß das Verfahren nur für Gegenden in Betracht kommt, in denen die Haufenröstung zulässig ist.

Man kann den Kupfergehalt vom carbonatischen Erze auch durch sulfatisierende Röstung in Öfen — SHANNON CO. — (NUGEL, l. c.) in wasserlösliche Form überführen.

Der Erfinder des bekannten Röstofens, U. WEDGE, hat im Verein mit CROASDALE für die Corneliahütte in Arizona folgendes Verfahren ausgearbeitet: Die oxydischen Erze werden mit etwas Pyrit gemischt, im WEDGE-Ofen geröstet und mit H_2SO_4 gelaugt.

Gut soll sich in der Praxis der GREENAWALT-Prozeß bewährt haben. Die Mischerze, bestehend aus sulfidischen und oxydischen Erzen, werden durch Aufbereitung in eine geringe Menge Konzentrate und in Rückstände, tailings, die die oxydischen Kupferverbindungen enthalten, geschieden. Die Konzentrate werden in WEDGE-Öfen sulfatisierend geröstet und mit Wasser bzw. verdünnter Schwefelsäure gelaugt. Die erhaltenen Laugen werden mit denen von der Laugung der oxydischen Materialien mit Schwefelsäure vereinigt und der Elektrolyse unterworfen. Ein Teil des Elektrolyten wird ständig dem Prozesse entnommen, um zunächst, solange dessen Schwefelsäuregehalt noch niedrig ist, durch schweflige Säure, später, wenn der Schwefelsäuregehalt der Laugen gestiegen ist, durch Kupfersulfid, das von der Behandlung der Endlaugen mit Schwefelwasserstoff stammt, das bei der Elektrolyse entstandene Eisenoxydsulfat zu Eisenoxydulsulfat zu reduzieren. Die entstehende Schwefelsäure geht zum Laugen zurück.

SCHMIDT & DESGRAZ (*D. R. P.* 259381) empfehlen für basische Erze eine Auslaugung mit $(NH_4)_2CO_3$ unter Wiedergewinnung des gesamten NH_3. Das feingemahlene Erz wird unter Zusatz von wenig NH_3 mit $(NH_4)_2CO_3$ (1 Tl. Salz in 4 Tl. H_2O) nach dem Gegenstromprinzip behandelt. Aus den gesättigten Endlaugen erhält man durch Eindampfen im Vakuumapparat bei 45° unschwer festes Kupferammoniumcarbonat ($CuCO_3$, 2 NH_3). Die Zersetzung dieses Salzes erfolgt in geschlossenen Retorten bei wenig über 200° in einer reduzierenden Atmosphäre, wie z. B. im Wassergas-, Generatorgas-, Leuchtgasstrom od. dgl. Unter diesen Umständen werden die sonst stets eintretenden Explosionen vermieden. Das Kupfercarbonat wird reduziert und das Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat oder carbaminsaurem Ammoniak wiedergewonnen.

In neuerer Zeit ist die Ammoniaklaugung in mehreren Anlagen in Amerika in Anwendung gebracht worden. Es ist gelungen, durch die Verwendung vollkommen dichter Apparate das Austreten von Ammoniak zu beseitigen und die Absorption von Ammoniak durch die Beschickung durch angemessene Verminderung der Konzentration der Lösungen an Ammoniak herabzusetzen. Als bestes Lösungsmittel hat sich eine stark verdünnte Ammoniumcarbonatlösung, gegebenen Falles unter Anwendung eines Druckes von 3—4 *Atm.* beim Lösen, erwiesen.

Die oxydischen Erze sind wegen ihrer Leichtlöslichkeit direkt zur Laugung geeignet. Eine besondere Rolle spielen jedoch die kieselsäurereichen, Kalk und Magnesia in erheblichen Mengen enthaltenden kupferarmen Erze, die das Kupfer in Form von Azurit, Malachit und Kupferglanz enthalten. Der hohe Gehalt der Erze an Kieselsäure, 60—80%, und die Anwesenheit geringer Eisen- und Schwefel-

mengen stehen einer Verarbeitung auf trockenem Wege wegen der hohen Kosten an Zuschlägen und der großen Kupferverluste in den in großen Mengen fallenden Schlacken entgegen. Dagegen machen die leichtlöslichen Begleitmineralien $CaCO_3$ und $MgCO_3$ den Laugeprozeß mit den gebräuchlichsten Lösungsmitteln für Kupfermineralien unwirtschaftlich. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, hat die Bergakademie Clausthal, Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie, durch ein Preisausschreiben im Jahre 1911 (*Metallurgie* 8, 180 [1911]) versucht, Anregung für die Ausarbeitung eines wirtschaftlich arbeitenden Verfahrens für derartige Erze, die in großen Mengen auf der Erde vorkommen, zu geben. Der Preis fiel der Arbeit von GÜNTHER, Kassel, zu, der eine Laugung mit Bisulfat vorschlug (*Metallurgie* **9**, 504 [1912], *D. R. P.* 274 426 [1921]).

Das Verfahren von GÜNTHER (*Metallurgie* **9**, 504 [1912], *D. R. P.* 274 426 [1921]) beruht auf der Beobachtung, daß bei einer Laugung der in Frage kommenden Erze mit einer wässerigen Lösung eines Bisulfates, deren Menge auf die zu lösenden Metallverbindungen berechnet ist, bei geeigneter Leitung des Prozesses in erster Linie die Metallcarbonate angegriffen und zersetzt werden, neben einer schwachen Einwirkung auf die Erdalkalicarbonate.

$$MO + 2\,NaHSO_4 = MSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O;$$
$$MCO_3 + 2\,NaHSO_4 = MSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O + CO_2.$$

Die Fällung der Metalle aus der Lösung kann durch Metalle, Elektrolyse oder chemische Mittel erfolgen. Die Regenerierung der Lauge soll, soweit nicht eine Rückbildung des Bisulfates schon durch die Elektrolyse oder eine chemische Fällung des Metalles z. B. durch Fällung mit Schwefelwasserstoff geschehen ist, durch Zusatz von Schwefelsäure erfolgen.

Das Verfahren ist in dem Institute für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der staatlichen Bergakademie zu Clausthal laboratoriumsgemäß nachgeprüft worden. Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß der Vorschlag zur Extraktion erdalkalicarbonathaltiger, oxydischer Kupfererze mit Bisulfat Anspruch auf eine eingehende Prüfung für die Anwendung im großen Maßstabe hat. Wenn auch eine Rentabilitätsrechnung noch nicht ohne weiteres aufgestellt werden kann, da sie ja gerade bei den in Frage kommenden Erzen stark von lokalen Verhältnissen abhängig ist, so ist doch eine Grundlage durch PIEPER festgestellt worden, die für weitere Versuche nach dem Verfahren spricht: Die Gewinnung von mindestens 90% des im Erze enthaltenen oxydischen Kupfers unter Anwendung von Rührlaugung ist möglich bei einem Bisulfatverlust für gelöste Gangart, der sich zu der für das Lösen von Kupfer verbrauchten Menge Bisulfat verhält wie 0,6 : 1. Die Verarbeitung sulfidischer Mineralien ist wegen ihrer geringen Löslichkeit ausgeschlossen. Die gewonnene Lauge ist bei normalem Energiebedarf und vollkommener Regeneration der dem abgeschiedenen Kupfer entsprechenden Menge Bisulfat zur elektrolytischen Verarbeitung geeignet.

Von E. ABRESCH, Neustadt a. d. H. ist ein anderes Verfahren für die Verarbeitung dieser Erze vorgeschlagen worden, *D. R. P.* 220 040.

Das Verfahren beruht darauf, daß Kupfercarbonate wie Malachit und Azurit durch Behandlung mit Alkalihydroxydlösungen in Kupferhydroxyd umgewandelt werden. Dieses Kupferhydroxyd ist in verschiedenen organischen Stoffen löslich, z. B. in weinsauren Salzen, Traubenzucker, Rohrzucker und Glycerin Das Glycerin soll im Vergleich zu den anderen Lösungsstoffen die geringste Lösungsfähigkeit für Kalk und Magnesia haben. Das *Cu* soll aus der Lauge elektrolytisch abgeschieden werden. Die Lauge wird regeneriert, indem eine dem gelösten Kupfer entsprechende Ätznatronmenge neu zugesetzt wird. Die durch die Umsetzung des Ätznatrons mit dem Kupfercarbonat entstehende Soda krystallisiert nach hinreichender Sättigung der heißen Lauge beim Erkalten vor der Elektrolyse aus, ohne daß hierdurch eine Herabsetzung der Lösungsfähigkeit dem Kupfer gegenüber eintritt. In einer Versuchsanlage soll das Verfahren zur Ausführung gelangt sein.

Versuche im laboratoriumsmäßigen Umfange, die im Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der staatlichen Bergakademie zu Clausthal ausgeführt worden sind, haben aber gezeigt, daß im Gegensatz zu der Angabe der Patentschrift bei dem Verfahren $CaCO_3$ und $MgCO_3$ in Lösung gehen. Der Verbrauch an Alkalihydroxyd beläuft sich auf 8,5% der in der Lauge vorgelaufenen Menge, wovon 64,7% zur Lösung der Gangart und nur 35,3% zur Lösung von oxydischem Kupfer verbraucht werden. Infolge der unvermeidlichen Glycerinverluste und der durch die geringe Stromdichte bedingten langen Elektrolysendauer und großen Badanlagen wird ein wirtschaftliches Arbeiten des Verfahrens bezweifelt.

Einschlägige Versuche mit anderen Lösungsmitteln sind auch von anderer Seite ausgeführt worden. Die hierauf bezügliche Literatur findet sich in dem Aufsatze von SCHOTT (*Metall u. Erz* **19**, 85 [1922]) angegeben. Dieser untersuchte die Verarbeitungsmöglichkeit der Erze mit Ammoniak und Cyankaliumlösungen.

F. CASPARI und A. FLEGEL (*Metall u. Erz* **10**, 253 [1912/13]) befassen sich in einem Aufsatze über die Verhüttung derartiger Erze mit einem Vorschlage, der gemacht worden ist, derartige Erze direkt reduzierend in einem Drehrohrofen zu behandeln. Ihre Versuche zeigten, daß das außerordentlich fein verteilte Kupfer der Erze nach dem Verlassen des Röstreduktionsofens leicht beim langsamen Abkühlen der Massen als pyrophores Kupfer in Oxyd verwandelt wurde. Sie machen auf Grund ihrer Versuche den Vorschlag, durch ein Röstreduktionsverfahren, besser gesagt ein

Erhitzungsverfahren in Kohlenoxydgas bei 1100°, die Kupferverbindungen zu metallischem Kupfer zu reduzieren, das dann naßmechanisch aufbereitet wird. Versuche mit Wasserdampf und Wasserdampf-Luftgemischen zeigten, daß in diesem Falle eine Temperatur von 1200° erforderlich war, um metallisches Kupfer zu erhalten. Unter Anschluß an frühere Versuche (PLATTNER, Die metallurgischen Röstprozesse, Freiberg 1845. Versuch von PATERA S. 245) behandelten sie schließlich die Erze mit feuchtem Kohlenoxydgas. Hier war eine Temperatur von nur 1000° erforderlich, um ihnen das Kupfer als blankes Metall zu liefern. Sie stürzten das Erz in kaltes Wasser, so daß es abgeschreckt wurde. Dadurch erhielten sie eine Trennung des Erzes in einen kupferreichen, kalkarmen Rückstand und kupferarme, kalkreiche Schlämme. Der kupferreiche Rückstand wurde naßmechanisch aufbereitet. Das Kupfer war kupferoxydul- und arsenfrei.

2. Behandlung der sulfidischen und gemischten Erze.

Die sulfidischen Erze werden entweder der Extraktion so, wie sie sind, unterzogen, oder sie werden vorher geröstet. Die gemischten Erze werden immer vorher geröstet. Als Lösemittel dienen verdünnte H_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, HCl u. a.

a) Laugen der sulfidischen Erze ohne vorhergehende Röstung. Ein Beispiel für die Extraktion des Kupfers aus rohem Erz bietet die Kupferlaugerei zu Rio Tinto in Huelva in Nordspanien. Einem Bericht von JONES (Über die Kupferlaugerei zu Rio Tinto, Am. Inst. of Min. Eng. **1904** und *Metallurgie* **1904**, 171) ist über den Betrieb folgendes zu entnehmen.

Auf einem in schwacher Neigung abfallenden Platz wird zunächst ein Netzwerk von etwa 300 *mm* breiten Luftkanälen aus rohen Steinen errichtet. In Stücken von 50—75 *mm* Durchmesser wird das Erz dann bis zu einer Höhe von 9 *m* aufgeschüttet. Das feinere Material, das beim Brechen des Erzes fällt, wird zwischen die Gröbe eingebettet. Auf den horizontalen Luftkanälen werden in Abständen von etwa 15 *m* gleichzeitig mit dem Aufbau des Haufens senkrechte Schornsteine errichtet. Der Haufen wird schließlich mit Erzklein abgedeckt; in der Decke werden zahlreiche Rinnen angebracht, welche später das Wasser gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilen sollen. Demselben Zweck dienen besondere hölzerne Zuführungsgerinne, die über den Haufen verteilt sind. Ein solcher Haufen faßt gegen 100 000 *t* Erz. Der Laugeprozeß beginnt damit, daß der Haufen durch Berieseln mit Wasser gleichmäßig durchfeuchtet wird. Die Einwirkung von Feuchtigkeit und Luft macht sich bald durch eine erhebliche Steigerung der Temperatur geltend. In den Schornsteinen mißt man 80—85°. Die Oxydation hat begonnen Auf der Oberfläche bildet sich eine braune Schicht, welche aus der Zersetzung von basischem Eisensulfat entstanden ist. Die Temperatur muß sorgfältig überwacht werden, um ein Anbrennen des Haufens zu verhindern. Um den Zug zu dämpfen, schließt man auch zeitweise die oberen Öffnungen der Schornsteine. Je nach Erfordern berieselt man von Zeit zu Zeit wieder mit Wasser, bis das entstandene $CuSO_4$ völlig ausgezogen ist. Nach dieser ersten Periode bleibt der Haufen etwa 1 Jahr lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Frist werden die Rinnen in der Decke des Haufens so verlegt, daß jetzt die Stellen Damm werden, die früher Rinne waren, und umgekehrt. Auf diese Weise will man auch früher vielleicht etwas vernachlässigte Teile des Haufens genügend mit Lösungswasser versorgen. An der Oberfläche des Randes haben sich vielfach feste Krusten aus Erz und Salzen gebildet. Sie werden systematisch abgebaut und anderen Stellen zur besseren Bewässerung zugeführt. Von den ursprünglich vorhandenen 3,0% *Cu* geht die Hälfte innerhalb weniger Monate in Lösung, während die Extraktion des Restes bis auf 0,3%, die in den Rückständen verbleiben, etwa 2 Jahre in Anspruch nimmt. Die Laugen enthalten 0,2715 bzw. 0,0019% *Cu*, 1,3908 bzw. 1,7202% FeO, 0,0610 bzw. 0,0% Fe_2O_3, 0,4874 bzw. 0,4129% H_2SO_4, 7,0872 bzw. 6,9662% gelöste Substanzen in Summe, 1,05818 bzw. 1,05718 *spez. Gew.* Die Rückstände bestehen in Schwefelkies mit noch 49—50% *S*. Sie werden an Schwefelsäurefabriken verkauft.

Die Zersetzung des Kupfererzes führt JONES auf die Einwirkung von $Fe_2(SO_4)_3$ zurück und denkt sich den Chemismus des ganzen Prozesses folgendermaßen:

$$1.\ FeS_2 + 7\,O + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4;\quad 2.\ 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O;$$
$$3.\ Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2S = CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + CuS;\quad 4.\ Fe_2(SO_4)_3 + CuS + 3\,O + H_2O = CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4.$$

THOMAS (Über die Einwirkung von $Fe_2(SO_4)_3$ auf Kupferkies, *Metallurgie* **1904**, 1) hat dagegen für den Vorgang 3 die Gleichung $Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S$ aufgestellt, die zweifelsohne richtig ist. Das beweist schon der freie Schwefel, den THOMAS bei seinen Versuchen in fast quantitativer Ausbeute erhielt. Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß unter gewissen Umständen auch der Vorgang im Sinne der Gleichungen 3 und 4 nach JONES stattfinden kann, d. h. daß bei sehr heftiger Oxydation auch der frei gewordene *S* teilweise zu H_2SO_4 verbrennen kann. Und nur dadurch unterscheiden sich im Grunde genommen die Gleichungen von JONES und THOMAS.

Nach dem Vorbilde von Rio Tinto hat man nun auch anderwärts mehrfach versucht, rohe Kupfererze mit $Fe_2(SO_4)_3$ zu laugen, aber stets ohne Erfolg. Es ist das Verdienst von THOMAS (l. c.), über diese Frage Aufklärung geschaffen zu haben. THOMAS hat durch sorgfältige Versuche nachgewiesen, daß die einfachen Kupferverbindungen CuO, Cu_2O, Cu_2S — die allerdings auf künstlichem Wege hergestellt

waren — sich bei richtiger Arbeitsweise leicht und schnell mit $Fe_2(SO_4)_3$ aufschließen lassen. Doppelverbindungen dagegen, wie Kupferkies, Buntkupferkies und auch Kupferstein, werden dadurch nur sehr wenig zersetzt.

Die einzelnen Prozesse verlaufen nach THOMAS bei seinen Versuchen im Sinne nachstehender Gleichungen:

$Cu_2O + 2\,FeSO_4 + O_2 = 2\,CuSO_4 + Fe_2O_3$; $3\,Cu_2O + 4\,Fe_2(SO_4)_3 = 6\,CuSO_4 + 6\,FeSO_4 + Fe_2O_3$; $3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$; $Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S$.

Bei einem Versuch mit reinem Kupferkies unter denselben Bedingungen wurden innerhalb 4^h nur 6,3% *Cu* in Lösung gebracht; von da ab blieb das Mineral überhaupt indifferent. Aus einem Kupferstein mit 33,6% *Cu*, 30,7% *S*, 35,7% *Fe* wurden innerhalb 42^h 54,4% von dem vorhandenen *Cu* extrahiert. THOMAS sucht das verschiedene Verhalten der einfachen und der Doppelverbindungen dadurch aufzuklären, daß er die letzteren als Sulfosalze auffaßt und die chemische Affinität für die schwierige Zerlegung dieser Salze verantwortlich macht.

Nach GÜNTHER liegen bei Verwendung von Kupferchlorid ähnliche Verhältnisse vor. So wollte HOEPFNER feingemahlenen Kupfernickelstein in der Wärme mit $CuCl_2$ auslaugen:

$$Cu_2S + NiS + 4CuCl_2 = 3Cu_2Cl_2 + NiCl_2 + 2\,S.$$

Jedoch gelang es niemals, mehr als etwa 50—60% des Metalls in einer Operation in Lösung zu bringen. Auch von den getrockneten und nochmals gelaugten Rückständen ging beim wiederholten Laugen immer nur wieder ein gewisser Prozentsatz in Lösung, wobei möglicherweise noch eine gewisse Oxydation von günstigem Einfluß war. Ein anderes Verfahren von HOEPFNER bezweckte die Verwertung sulfidischer Kupfererze in der Weise, daß man sie mit $CuCl_2$-Lösung in der Wärme laugte ($Cu_2S + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + S$) und die resultierende $CuCl$-Lösung elektrolysierte.

Mit diesen Tatsachen ist nun auch die auffällige Erscheinung geklärt, daß die Rio-Tinto-Kiese sich in rohem Zustande mit Ferrisulfat laugen lassen, andere Erze aber nicht. Das Kupfermineral dieser Kiese ist eben Kupferglanz. WELTZ (Mitteilungen über das Kupferwerk zu Rio Tinto im südlichen Spanien, *Berg-Hütten Ztg.* **1861**, 286) sagt darüber folgendes:

„Das Vorkommen des Kupfers hier (Rio Tinto) sowohl als in der ganzen Zone ist indes ganz eigentümlich und vielleicht einzig in seiner Art dastehend. Der Gehalt des Erzes an Kupfer ist nämlich keineswegs, wie unter ähnlichen Umständen gewöhnlich, von dem Auftreten des Kupferkieses ($Cu_2S + Fe_2S_3$) oder Buntkupferkieses ($3\,Cu_2S + Fe_2S_3$) zugleich mit dem Schwefelkies abhängig, sondern vorzugsweise und fast allein von den Beimengungen des Schwefelkupfers (Cu_2S) im reinen und freien Zustand. Der Schwefelkies erscheint nämlich mehr oder weniger und in allen Richtungen zerklüftet, und diese Klüfte sind immer von schwarzem Schwefelkupfer durchdrungen und ausgefüllt u. s. w.“ In neuerer Zeit hat man auch anderwärts diese Mischung von Pyrit und Kupferglanz gefunden. So berichtet SCHMIERKA (l. c.) über das Vorkommen der SHANNON COPPER CO.: „Im sulfidischen Erz kommt das Kupfer in einer Gangart von Porphyr als Chalkozit (Cu_2S) gemischt mit Eisenpyrit und einer kleinen Menge von CuO und zuweilen von gediegenem Kupfer vor.“

Neben $Fe_2(SO_4)_3$ hat man zum Laugen geschwefelter Erze auch $FeCl_3$, $FeCl_2$ und *HCl* angewendet.

Ein Verfahren, geschwefelte Erze mit $FeCl_3$ zu behandeln, stand früher in Rio Tinto unter dem Namen DÖTSCH-Prozeß in Ausübung. Der Prozeß verläuft im Sinne nachstehender Gleichungen:

1. $CuS + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + CuCl_2 + S$. 2. $Cu_2S + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl + S$.

Das auf etwa 1 *cm* zerkleinerte Erz wurde in Haufen von 16 *m* Breite zu 15 *m* Länge und 4 *m* Höhe aufgeschichtet. Der Haufen war in üblicher Weise mit Luftkanälen ausgestattet. In das Erz wurde beim Aufbau ein Gemisch von Seesalz und $Fe_2(SO_4)_3$ eingestreut, das sich im Sinne der Gleichung $6\,NaCl + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,Na_2SO_4 + 2\,FeCl_3$ umsetzte. Nach Fertigstellung des Baues wurde der ganze Haufen mit Mutterlaugen von der Kupferfällung ($FeCl_2$) durchtränkt. Die am Fuße des Haufens abfließenden kupferhaltigen Laugen gingen zur Fällung mit Eisen. Das dabei resultierende $FeCl_2$ wurde durch gasförmiges Chlor in mit Koks oder anderem säurefesten Material ausgesetzten Türmen zu $FeCl_3$ regeneriert und wieder zur Laugung benutzt. Das Chlor erzeugte man im Flammofen durch Erhitzen von Eisensulfat mit Kochsalz. Die Erze enthielten durchschnittlich 2,68% *Cu*, wovon innerhalb von 4 Monaten etwa die Hälfte ausgelaugt werden konnte. Von dem Rest wurden innerhalb zweier Jahre noch 0,86% gewonnen; die abgesetzten Rückstände mit noch 0,48% *Cu* wurden an Schwefelsäurefabriken verkauft.

Auf der Stadtberger Hütte in Westfalen steht das Laugen mit $FeCl_2$ und *HCl* noch heute in erfolgreicher Anwendung.

Das Kupfervorkommen von Niedermarsberg, Kreis Arnsberg, liefert der Stadtberger Hütte ein Erz von etwa folgender Zusammensetzung: 74,0% SiO_2, 11,0% Al_2O_3, 1,0% *CaO*, 2,1% *Fe*, 1,8% *Cu*, 0,003% *Ag*, 1,5% *S*, 0,4% P_2O_5, 0,7% CO_2, 6,0% Bitumen. Es findet sich in einem schwarzen bituminösen Kieselschiefer und enthält als Kupfermineralien Azurit, Malachit und Kupferglanz, neben denen auch noch Rotkupfererz, gediegenes Kupfer, Kupferkies und ganz untergeordnet Kupferpecherz bis jetzt angetroffen worden sind. Als Gangmineralien treten Quarze und Kalkstein neben wenig Dolomit auf.

Das von der Grube angelieferte Erz wird in einem Walzwerke auf die Korngröße von etwa 20 *mm* zerkleinert, durch Transportbänder den Laugefässern bzw. Laugetürmen (Höhe 5 *m*, oben 2 *m* lichter ⌀, unten 2,4 *m* lichter ⌀, Fassungsvermögen 5 *t*) zugeführt. Die Anlage besitzt 20 Türme, in denen täglich bis zu 150 *t* Erz durchgesetzt werden. Die Laugegefässe bestehen aus Tannenholz mit Beschlägen aus Schmiedeisen. Sämtliche Teile sind gut geteert und asphaltiert, um sie gegen den Angriff der Säure zu schützen. Die Isolierung gegen den Untergrund geschieht durch eine 40 *cm* dicke gestampfte Schicht von säureundurchlässigem Ton. Die Laugen werden in dem gesamten Betrieb ausschließlich in Holzrinnen fortgeleitet. Für geringe Hubhöhe verwendet man hölzerne Kolbenpumpen mit Tonkolben und Pilzventilen aus hartem amerikanischen Bockholz und hölzerne Schöpfräder, für höhere Hubhöhen langsam laufende Zentrifugalpumpen aus Steinzeug.

Der mit Erz gefüllte Laugenturm wird mit 8—10 *hl* Lauge, die aus entkupferter Mutterlauge von der Kupferfällung durch Eisen, also einer Eisenchlorürlauge und Salzsäure, 3 Tl. *konz.* Salzsäure auf 7 Tl. Lauge, besteht, beschickt und 10—12ʰ das Erz in dieser Weise vorgelaugt, wodurch die im Erz vorhandenen oxydischen Kupferverbindungen fast vollständig und fast alles Silber in Lösung gehen.

Die Vorgänge lassen sich durch folgende Formeln darstellen:

$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3 + 4\,HCl + x\,H_2O = 2\,CuCl_2 + CO_2 + (x+3)\,H_2O$; $Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3 + 6\,HCl + x\,H_2O = 3\,CuCl_2 + 2\,CO_2 + (x+4)\,H_2O$; $Cu_2O + 2\,HCl + x\,H_2O = Cu_2Cl_2 + (x+1)\,H_2O$; $Ag_2S + CuCl_2 + y\,CuCl_2 = CuS + 2\,AgCl + y\,CuCl_2$; $Ag_2S + Cu_2Cl_2 + y\,CuCl_2 = Cu_2S + 2\,AgCl + y\,CuCl_2$.

Die geringen Mengen gebildeten Kupfersulfides und Kupfersulfürs setzen sich um nach folgenden Gleichungen: $CuS + y\,CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + (y-1)\,CuCl_2 + S$; $Cu_2S + y\,CuCl_2 = 2\,Cu_2Cl_2 + (y-2)\,CuCl_2 + S$. Die abgezogene Lauge geht noch durch eine Reihe von Laugekästen und kommt zur Kupferfällung.

Das noch feuchte Erz wird durch eine Elektrohängebahn den sog. Grünhäusern zugeführt, wo es zu Haufen von 100—5000 *t* aufgestürzt wird. Hier lagert das Erz monatelang bis zu 1¼ Jahren. Bei diesem Lagern finden Umsetzungen zwischen Kupfersulfiden und den dem Erz noch anhaftenden Säure und Salze enthaltenden Laugen unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes statt:

$2\,FeCl_2 + O = Fe_2Cl_4O$; $Fe_2Cl_4O + 2\,HCl = 2\,FeCl_3 + H_2O$; $2\,FeCl_2 + 4\,HCl + x\,H_2O + 2\,O = 2\,FeCl_3 + (x+2)\,H_2O + 2\,Cl$; $2\,FeCl_2 + 6\,HCl + x\,H_2O + 6\,O = 2\,Fe(OH)_3 + x\,H_2O + 10\,Cl$; $2\,FeCl_2 + 2\,Cl + x\,H_2O = 2\,FeCl_3 + x\,H_2O$; $2\,CuCl + x\,H_2O + 2\,Cl = 2\,CuCl_2 + x\,H_2O$; $2\,Fe(OH)_3 + 3\,Cl_2 = 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O + 3\,O$; $2\,CuCl + 2\,HCl + O = 2\,CuCl_2 + H_2O$; $Cu_2S + 2\,FeCl_3 + x\,H_2O = 2\,CuCl + 2\,FeCl_2 + x\,H_2O + S$; $CuS + 2\,FeCl_3 + x\,H_2O = CuCl_2 + 2\,FeCl_2 + x\,H_2O + S$; $4\,FeCl_3 + Cu_2S + 3\,O + H_2O = 4\,FeCl_2 + 2\,CuCl_2 + H_2SO_4$; $2\,FeCl_3 + Cu_2S + 3\,O + H_2O = 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl_2 + H_2SO_4$; $3\,Cu_2O + 2\,FeCl_2 + x\,CuCl_2 + (x+3)\,H_2O = 4\,CuCl + 2\,Cu + x\,CuCl_2 + 2\,Fe(OH)_3 + x\,H_2O$; $2\,Cu + (x+2)\,CuCl_2 + x\,H_2O = 4\,CuCl + x\,CuCl_2 + x\,H_2O$; $[Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3] + 2\,FeCl_2 + (x+2)\,H_2O + O = 2\,CuCl_2 + 2\,Fe(OH)_3 + x\,H_2O + CO_2$;

$$2\,[Cu(OH)_2 \cdot 2\,CuCO_3] + 6\,FeCl_2 + (x+7)\,H_2O + 3\,O = 6\,CuCl_2 + 6\,Fe(OH)_3 + x\,H_2O + 4\,CO_2.$$

Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien fördern den Verwitterungsprozeß und begünstigen vor allem die Lösung des Silbers.

Die günstigste Temperatur ist 80°, da die Verwitterung dann schneller erfolgt. Eine künstliche Erwärmung der Haufen durch eingeführten Abdampf hat sich wirtschaftlich nicht als vorteilhaft erwiesen. Durch Probenahme wird fortlaufend der Prozeß kontrolliert. Ist das Erz genügend aufgeschlossen, so kommt es zur Laugerei. Die Laugegefäße, 70 an der Zahl, sind 1 *m* tief, im übrigen von verschiedenen Größen 3,4 - 6,3 mal 9,5—15,0 *m* mit 70—100 *t* Fassungsvermögen für Erz. Die Laugerei gestattet eine gleichzeitige Verarbeitung von etwa 4000 *t*. Die Laugung erfolgt ohne Bewegung des Erzes oder der Lauge und ohne Luft und Wärmezuführung. Man arbeitet nach dem Gegenstromprinzip und gibt auf die jüngsten kupferreichen Erzlagen die ältesten bereits sehr angereicherten Laugen auf und auf die ältesten kupferarmen Erzlagen die jüngsten noch sehr starken sauren Laugen. Die ersten neun Laugen bleiben 12ʰ auf dem Erze stehen, die weiteren Laugen je 3 Tage. Das Fortschreiten des Löseprozesses wird durch Proben festgestellt. Zur Lösung des Silberchlorides werden Abraumsalze ungelöst auf die Kästen aufgegeben, wo sie sich allmählich lösen. Man benötigt auf 100 *t* Erz 2,4 *t* HCl in Form einer 2,4%igen sauren Lauge, die in 1 *l* enthält:

30—50 *g* $FeCl_2$, wenig $FeCl_3$, 8—10 *g* $AlCl_3$, 1—1,5 *g* $CaCl_2 + MgCl_2$, 4—6 *g* $NaCl$, 0—0,5 *g* $CuCl_2$.

Die Lauge von den Türmen wird dieser zweiten Laugerei solange zugeführt, bis die gesamte freie Salzsäure fast vollständig gebunden ist. Sie enthält am Ende der Laugung:

6,5—12 *g* Cu, 0,002 *g* $AgCl$, 40 *g* $FeCl_2 + FeCl_3$, 6—8 *g* Alkalichloride.

Die Lauge geht zur Z e m e n t a t i o n. Das Erz, aus dem nur 50—60% des Gesamtkupfergehaltes ausgebracht sind, kommt auf die Halde. Hier setzt sich der in den Grünhäusern eingeleitete Verwitterungsprozeß im Erz fort, und sämtliche Schwefelungstufen des Kupfers werden im Laufe der Zeit in wasserlösliche Verbindungen übergeführt. Die Halden werden dauernd und gleichmäßig mit Wasser berieselt, dem man Natriumbisulfat u. s. w. zusetzt. Die Haldenlaugen werden gesammelt. Sie enthalten kein Silber und:

7 *g* Cu, 11,0 *g* Fe_2O_3, 1,9 *g* CuO, 0,11 *g* MgO, 4,2 Al_2O_3, 16,4 *g* SO_3, 3,1 *g* P_2O_5,
17,2 *g* Cl, 0,6 *g* Na_2O.

Diese Lauge geht ebenfalls zur Zementation, wird dort aber für sich verarbeitet.

Die Kupferlaugen werden mittels Eisenschrots in großen Rührwerken zementiert. Das Rührwerk besteht aus 2 Teilen. In einem mittleren kreisrunden Raum von etwa 1,4 *m* Durchmesser rotiert ein zweiflügeliger hölzerner Rahmen und hält so die Lauge dauernd in Bewegung. Diese strömt zwischen den abgrenzenden Holzlatten hindurch in den äußeren Raum, wo das für die Fällung nötige Eisen eingebracht ist, und umfließt dieses, wobei sie ständig das ausgefällte Zementkupfer vom Eisen abspült. Das Rührwerk benötigt $^1/_2$ *PS* und macht 10—15 Umdrehungen in der Minute. Die Bottiche haben 1 *m* Tiefe und fassen 12—18 m^3 Lauge. Die Entkupferung dauert 10—12^h, und der Eisenverbrauch beträgt 90—100% des vorhandenen Kupfers; vorhanden sind 16 Rührer, die gleichzeitig bis zu 300 m^3 Lauge zu bearbeiten vermögen. Alle 6—8 Wochen wird das Zementkupfer aus den Rührwerken entfernt. Die Rührwerke sind in Holz ausgeführt, gut asphaltiert und gegen den Untergrund mit festgestampftem säurefesten Ton isoliert.

Die Entkupferung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$CuCl_2 + x H_2O + Fe = Cu + FeCl_2 + x H_2O$; $2 CuCl + x H_2O + Fe = 2 Cu + FeCl_2 + x H_2O$; $2 FeCl_3 + Fe + x H_2O = 3 FeCl_2 + x H_2O$.

Die erhaltene Ferrochloridlauge läuft durch die Mischbassins, wo ihr Säure beigemengt wird, dem Laugereibetriebe wieder zu.

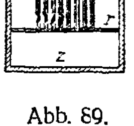


Abb. 89. Vorrichtung zur Kupferfällung in Stadtberge.

Das Zementkupfer wird auf einem Siebe unter Zugabe von Wasser von den groben Verunreinigungen befreit, in einer rotierenden Trommel nachgewaschen. Es enthält z. B.: 0,22% *Ag*, 81,4% *Cu*, 12,3% *Fe*, 0,4% *CaO*, 0,3% SiO_2, 0,5% *S*, 0,24% *Cl*, etwas P_2O_5.

Die Waschwässer setzen in Klärbassins einen eisenreichen Schlamm ab, der mit gelöschtem Kalk angedickt und mit einem Gehalte von 0,14—0,18% *Ag*, 52,5—65,2% *Cu*, 13,5—28% Fe_2O_3, 6,2—10,8% *CaO* dem Schmelzprozesse zugeführt wird. Man erhält auf 1 *t* gereinigtes Zementkupfer 8—15 *t* nassen Schlamm.

Die Haldenlaugen werden in der gleichen Weise zementiert; sie sind neutral. Es finden hier neben den oben angegebenen chemischen Vorgängen noch solche folgender Art statt: $CuSO_4 + Fe + x H_2O = Cu + FeSO_4 + x H_2O$; $2 Fe_2(SO_4)_3 + Fe + x H_2O = 3 FeSO_4 + x H_2O$; $2 FeCl_3 + Fe + x H_2O = 3 FeCl_2 + x H_2O$; $FeCl_3 + 3 H_2O = Fe(OH)_3 + 3 HCl$; $2 HCl + Fe = FeCl_2 + H_2$; $2 Fe + 3 H_2O + 3 O = Fe(OH)_3$.

Das aus den Haldenwässern erhaltene, gewaschene Zementkupfer hat folgende Zusammensetzung:

73,6% *Cu*, 0,7% *CaO*, 8,2% *FeO*, 5,2% Al_2O_3, 0,8% SiO_2, 1,1% SO_3, 0.1% *Cl*, 2,0% P_2O_5, Rest Nässe.

Der Überschuß der Haldenlauge, der nicht wieder auf die Halde geht, wird nach Fällung des Eisens mit Kalkmilch und nach ihrer Klärung in Bassins als Abwasser weglaufen gelassen.

Die beiden Sorten Zementkupfer werden, da das eine silberhaltig, das andere silberfrei ist, jedes für sich auf Schwarzkupfer verschmolzen. Das silberhaltige Kupfer geht zur Elektrolyse, das silberfreie zur Feuerraffination.

b) Laugen der sulfidischen und gemischten Erze mit vorgehender Röstung. Nach den oben angegebenen Erläuterungen gelingt eine direkte Extraktion der geschwefelten Erze nur ausnahmsweise. Man mußte daher auf eine Vorbehandlung der Erze bedacht sein. Diese besteht in einer Röstung (sulfatisierende bzw. chlorierende). Mittels dieses Verfahrens können wohl alle geschwefelten Kupfererze durch Laugung nutzbar gemacht werden, aber die Betriebskosten werden um die Röstkosten erhöht. Die Extraktion der gerösteten Erze erfolgt dann mit H_2O, $Fe_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, *HCl*, $FeCl_3$ u. dgl.

Sulfatisierende Röstung. Über die Ausführung der sulfatisierenden Röstung macht uns THOMAS (l. c.) wertvolle Angaben. Als Lösungsmittel benutzt THOMAS Ferrisulfat. Es ist nach ihm falsch, die sulfidischen Erze oder den *Cu*-Stein bei sehr hoher Temperatur tot zu rösten. Es entstehen bei diesen hohen Temperaturen ohne Zweifel basische *Cu*-Silicate oder auch Ferrite nach Art des Ferroferrits ($FeO \cdot Fe_2O_3$), welche sich mit $Fe_2(SO_4)_3$ nicht oder nur sehr schwer aufschließen lassen. Das Erz soll bei der Röstung nur allmählich erhitzt und schließlich längere Zeit auf 450—480^0 gehalten werden, bis alles Eisensulfid zerstört ist. Die Bildung von $FeSO_4$ ist tunlichst zu hintertreiben, da sich dieses Salz bei der nachträglichen Laugung mit $Fe_2(SO_4)_3$ als schädlich erweist. Bei richtig gehender Röstung wird das Schwefelkupfer in leicht lösliches Oxyd und Sulfat übergeführt. Ein zu langes Rösten zerstört das Sulfat wieder. THOMAS erhielt in 4stündigem Rösten ein Produkt folgender Zusammentzung:

10,27% Gesamt-*Cu*, davon 6,34% als $CuSO_4$; 4,90% Gesamt-*S*, davon 4,75% als H_2SO_4 an *Fe* und *Cu* gebunden.

Das Erz wurde vor dem Rösten auf Sieb Nr. 55 (484 Maschen auf 1 m^2) zerkleinert. Bei einer 3stündigen Laugung dieses Materials mit $Fe_2(SO_4)_3$ gingen 99,2% des gesamt vorhandenen *Cu* in Lösung, *Fe* wurde nur wenig gelöst.

Von Interesse in bezug auf die Vorgänge und Arbeitsbedingungen bei der oxydierenden sulfatisierenden Röstung ist noch ein Bericht von HESSE (Die Betriebe der KUPFERERZBERGBAU-GEWERKSCHAFT OSS-MAZZURANA in Predazzo, *Metallurgie* **1909**, 569).

In Rio Tinto und auch in anderen Gegenden, soweit dies erlaubt ist, wird die oxydierend-sulfatisierende Röstung noch in Haufen ausgeführt. Am besten eignen sich für diesen Zweck Erze, die verhältnismäßig kupferarm, aber reich an Pyrit sind. Die Erze von Rio Tinto enthalten 1½—2% *Cu*.

Man errichtet kreisrunde bzw. elliptische Haufen von 8—15 *m* Durchmesser und 3,50 *m* Höhe, die in üblicher Weise mit vertikalen und horizontalen Luftkanälen versehen sind. Ein solcher Haufen enthält je nachdem 200—1500 *t* Erz und erfordert eine Brenndauer von 2—6 Monaten. Der Holzverbrauch ist minimal. Das Auslaugen der Erze erfolgt in Behältern aus Mauerwerk, die innen zementiert sind. Ihre Länge beträgt 30 *m*, die Breite 10 *m* und die Tiefe 1½ *m*, der Inhalt ist also 450 m^3. Sie haben einen aus Holzbohlen hergestellten falschen Boden. Zwischen den Fugen der Bohlen sickert die Lauge auf den eigentlichen Boden und fließt von da nach Klärgefäßen. Nach SCHNABEL laugt man mit Wasser, u. zw. 5—6mal, indem man die Lauge jedesmal 8—10^h auf dem Erz stehen läßt und dann nach den Klärgefäßen abzieht. Der Durchschnittsgehalt der vereinigten Laugen ist 5—10 *g Cu* in 1 *l*. Die gelaugten Rückstände enthalten noch 0,4—0,5% *Cu*. Sie werden zu mächtigen Haufen (bis 500000 *t*) aufgestapelt und jahrelanger Verwitterung überlassen. Daß eine solche tatsächlich stattfindet, bezeugt unter anderm die Erhöhung der Temperatur des Haufens, die sich bis zur Selbstentzündung steigern kann.

In Nordamerika sucht man das Röst-Lauge-Verfahren sowohl für die Verwertung von armen Kupfererzen als auch für kupferhaltige Abgänge (von der Aufbereitung und anderen Betrieben) anzuwenden. Alte Halden, früher wertlos und lästige Platzräuber, werden plötzlich zu einem wertvollen Objekt und versprechen ihrem Eigentümer unverhofften Gewinn. Als Röstapparate werden der MAC DOUGALL- und der WEDGE-Ofen bevorzugt (s. S. 120—123). Der MAC DOUGALL-Ofen hat sich besonders für schwefelarme Erze bewährt. Man röstet entweder ohne Zusatz, oder man schlägt Pyrit, Eisensulfat u. dgl. zu.

Die Laugenanlage der WASHOE-WERKE in Anaconda soll nach INGALLS (*Metallurgie* **1914**, 388) eine Leistungsfähigkeit von 2000 *t* Sanden täglich haben. Die Anordnung der Anlage ist terrassenförmig derart, daß die MAC DOUGALL-Röstöfen sich auf der obersten, die Laugerei auf der mittleren und die Fälleinrichtungen auf der untersten Stufe befinden. Der Rösterfolg ist zufriedenstellend; ein großer Prozentsatz des Kupfers wird als wasserlösliches Sulfat erhalten. Der Rest besteht in der Hauptsache aus *CuO*. Zum Laugen benutzt man verdünnte H_2SO_4. Als Laugereigefäße verwendet man Holzbottiche ohne Bleiauskleidung von 15,24 *m* Durchmesser und 3,0576 *m* Tiefe = rund 670 m^3 Inhalt. Die Laugerei erfolgt wie beim Cyanidprozeß durch Perkolation (Sickerlaugung, s Gold, Bd. **VI**, 21). Durch diese Anlage wird die jährliche Produktion um rund 10430 *t Cu* erhöht. In ähnlicher Weise hofft man die Abgänge von den Rundherden verwerten zu können. Diese betragen täglich 1900 *t* und halten 1,1% *Cu*. Bei vorläufigen Laugeversuchen erzielte man eine Extraktion auf 0,2%.

Auf den Gruben der SHANNON COPPER CO. finden sich die sulfidischen Kupfererze im Porphyr als Kupferglanz (Cu_2S) in Gemeinschaft mit Pyrit und wenig *CuO*. Die angenäherte Zusammensetzung ist nach SCHMIERKA (*Metall u. Erz* **1914**, 66) die folgende: *Cu* 2,37%, *S* 3,02%, SiO_2 58,60%, *Fe* 8,90%, Al_2O_3 13,90%, *CaO* 2,10%, *MgO* 2,38%, *Zn* Spuren, *Mn* Spuren.

27—31% des Gesamtkupfers sind dabei als Oxyd vorhanden. Die Verarbeitung scheint anfänglich einige Schwierigkeiten gemacht zu haben. Man zerkleinerte das Erz auf 40 Maschen-Größe und röstete in der Muffel oxydierend. Die Extraktion betrug 86,4%, war also nicht ungünstig; aber der Verbrauch an H_2SO_4 stellte sich auf das 3,1fache vom ausgelaugten *Cu*, also auf das Doppelte des theoretischen. Um nach dieser Richtung hin eine Verbesserung anzubahnen, mischte man das zerkleinerte Erz mit Ferrosulfat, entsprechend einem *Fe*-Zusatz von 2,8%, und röstete bei 480°. Dabei setzt sich das Ferro- in Ferrisalz um. Aus dem erhaltenen Röstgut ließen sich durch einfache Digestion mit H_2O in Zeit von 16^h 76,14% und bei einer Behandlung mit 10%iger H_2SO_4 82,5% des Gesamtkupfers auslaugen. Der Verbrauch an H_2SO_4 betrug in diesem Fall nur 1,2 Gewichtseinheiten pro Gewichtseinheit *Cu*.

3. Die Schwefelsäurelaugerei in Anwendung auf *Ag*-haltigen Kupferstein und Schwarzkupfer.

Dieses Verfahren bezweckt die Aufarbeitung silberhaltiger unreiner Konzentrationsprodukte auf Kupfervitriol und Edelmetall. In Freiberg wurde der Stein — Freiberger Schwefelsäurelaugerei für Kupferstein — bis zur fast vollständigen Entfernung des Eisens (0,2%) im Flammofen konzentriert. Er enthält dann noch 3—7% *Pb*, 0,3—0,4% *Ag*, 0,5—1% *As* (*Sb*), 14—19% *S*. Er wurde gemahlen, im Fortschaufelungsofen totgeröstet und mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme

gelaugt. *CuO* geht in Lösung; als unlöslicher Rückstand verbleibt ein silberhaltiger Bleischlamm, welcher der Bleischachtofenarbeit zugeschlagen wird. Die Kupferlösung wird nach dem Klären auf Vitriol verarbeitet (s. u.). Der Vitriol ist fast eisenfrei und als solcher ein gesuchter Handelsartikel.

In Argentine (Kansas) wurde der eisenhaltige *Cu*-Stein mit 34—40% *Cu* zerkleinert und oxydierend-sulfatisierend geröstet. Die Röstung ist so zu betreiben, daß kein Cu_2O verbleibt, daß Eisensulfat möglichst in unlösliches Fe_2O_3 übergeführt wird, $CuSO_4$ aber unzersetzt bleibt. Das Verfahren ist von HOFMANN ausgearbeitet und in Hydrometallurgy of silver ausführlich beschrieben worden. Die Extraktion des nochmals gemahlenen Röstgutes erfolgt mit stark verdünnter Schwefelsäure (3%) in der Wärme. Im Rückstand verbleiben das gesamte Edelmetall und das Blei des Steines, während die Lauge von 24—26° *Bé* außer $CuSO_4$ noch lösliche Verbindungen des *Fe, Ni, Co, As, Sb, Bi* enthält. *Ag* ist in der Lauge infolge der Anwesenheit von $FeSO_4$ nicht vorhanden. Lauge und Rückstand werden durch Filtration getrennt. Die Reinigung der Laugen erfolgt durch Einblasen von Luft unter Eintragen von geröstetem Kupferstein in der Wärme ($2\,FeSO_4 + O + 2\,CuO = Fe_2O_3 + 2\,CuSO_4$). Die anderen Verunreinigungen fallen vor dem Eisen, so daß bei der Prüfung das Fehlen von *Fe* das Ende der Reinigung anzeigt. Der Reinigungsprozeß wird in Gefäßen aus Holz, Gußeisen u. dgl. ausgeführt, die mit *Pb* ausgeschlagen und mit Vorrichtungen zum Einführen von Druckluft und Dampf versehen sind. Der Inhalt eines Gefäßes beträgt ungefähr 13,5 m^3. Die Charge dauert 3—4^h. Die filtrierte und gereinigte Lauge geht zur Vitrioldarstellung.

In Oker löst man Spleißkupfer, das fast eisenfrei ist, oder Rohkupfer in Granalienform in verdünnter H_2SO_4 auf. Das im Spleißofen erhaltene Kupfer (s. S. 171) wird dadurch granuliert, daß man einen kräftigen Strom kalten Wassers quer gegen den Kupferstrahl richtet, wobei es in dünne Blättchen zerschmettert wird.

Die Granalien enthalten: 91,47% *Cu*, 0,462% *Ag*, 0,0154% *Au*, 0,887% *Pb*, 0,286% *Bi*, 3,863% *As*, 2,133% *Sb*, 0,028% *Fe*, 0,750% *Ni* + *Co*.

Das Auflösen der Granalien erfolgte früher in ausgebleiten Holzbottichen, jetzt in ausgebleiten Holztürmen unter Verwendung einer viel freie Schwefelsäure enthaltenden Kupfervitriollauge, mit der früher die Granalien in Zwischenräumen von etwa $^3/_4{}^h$, jetzt dauernd mit Hilfe eines SEGNERschen Wasserrades, überbraust werden. Die mit Schlamm durchsetzte heiße Lauge fließt durch ein Gerinne, wo der Vitriol auskrystallisiert und der Schlamm sich absetzt. Vitriol und Schlamm werden zum Abtropfen der anhaftenden Lauge auf an die Gerinne sich anschließende Bühnen gebracht und alsdann den Siedepfannen zugeführt. In den Siedepfannen wird der Vitriol in verdünnter heißer Lauge aufgelöst und behufs Ausfällung von gelöstem Silber mit in Wasser suspendiertem gefällten Bleisulfid versetzt. Dann läßt man über Nacht stehen und zieht die überstehende klare Vitriollösung in Krystallisierkästen ab. Der Schlamm wird nach 2- bis 3maliger Füllung der Pfanne in einen besonderen Kasten abgelassen, in dem er mit Wasser und Dampf mehrere Male gut durchgekocht wird, um alsdann in einer Filterpresse möglichst von anhaftender Lauge befreit zu werden. Schließlich wird er beim Abtreiben des silberhaltigen Bleies zugesetzt.

Er enthält: 4.010% *Ag*, 0,1066% *Au*, 1,30% *Cu*, davon 1,15% als Sulfat, 16,08% *Pb*, 8,02% *Bi*, 17,06% *As*, 19,71% *Sb*, 0,23% *Fe*, 0,45% *Ni* + *Co*, 10,28% SO_3, 2,82% Unlösliches, 0,95% Feuchtigkeit.

Das Auskrystallisieren, Waschen und Trocknen findet in der gleichen Weise wie in der Halsbrückner Hütte bei Freiberg in Sachsen statt (s. u.). Genaue Angaben über den Prozeß nebst Maßangaben s. SCHNABEL, Metallhüttenkunde.

Das oben angegebene Verfahren der Schwefelsäurelaugerei des Konzentrationssteines ist vor längerer Zeit in Halsbrücke in Sachsen fallengelassen worden und durch die Schwefelsäurelaugerei von Schwarzkupfer ersetzt worden. Der Gang der Arbeit ist jetzt folgender:

Der im Flammofen gefallene Konzentrationskupferstein ist umso geeigneter für den Prozeß, je weniger er größere Mengen von Verunreinigungen, insonderheit Blei, enthält. Der Stein wird in Muffelöfen abgeröstet, u. zw so weit, daß man ihn für sich allein verschmelzen kann. Ist die Abröstung nicht genügend weit erfolgt, so röstet man Kupferstein im Flammofen tot und schlägt das Röstgut in entsprechender Menge zu.

Das Schmelzen und Granulieren geschieht in einem Flammofen mit Schlackenrostfeuerung und Unterwind. Der Herd des Ofens besteht in seiner untersten Schicht aus feucht eingestampftem Gestübbe, bestehend aus 10 *Vol.* Quarz und 1 *Vol.* Koks. Darauf kommt eine in einer dünnen Schicht nassen, feuerfesten, plastischen Tones aufrechtstehende Schicht möglichst gerader Schamotteziegel, die allseitig nach dem Stichloch fällt. Auf diese Ziegelschicht, deren Fugen man mit einem Gemisch von feingemahlenem Quarz mit 5% feingemahlenem plastischen Ton ausgefüllt hat, wird der eigentliche Herd aus einem Gemisch von 6 Tl. Quarz und 1 Tl. Ton, welchem Gemisch man auf je 10 Schaufeln je 1 Schaufel alte oxydische Schlacken zugesetzt hat, aufgebrannt. Unter dem Stichgerinne des Ofens befindet sich das Granuliergefäß, ein eiserner zylindrischer Kessel von ungefähr 2,10 *m* Durchmesser und 3 *m* Höhe. Der Bottich ist auf der einen Seite mit einem Zufluß von frischem Wasser, auf der anderen mit einem Überlauf für das heiße Wasser versehen. Das Verschmelzen der Beschickung erfolgt in bekannter Weise. Die Schlacke wird abgezogen und eine Granalienprobe von dem erschmolzenen Kupfer entnommen. Ist das Kupfer gut, so muß diese Probe blaßrot aussehen und darf weder schwarze noch kräftig rote Stellen aufweisen Ein zu viel Schwefel enthaltendes Kupfer wird durch Aufgeben und Einrühren von totgeröstetem Stein oder durch Aufblasen von Wind auf das Bad gut gemacht, ein zu viel Sauerstoff enthaltendes Kupfer durch Aufgeben von gemahlenem rohen Stein oder Schwefel.

Beim Abstechen läuft das Kupfer durch das Gerinne in den Bottich. Vor dem Auftreffen auf das Wasser wird der Kupferstrahl mit Hilfe eines in bzw. unter dem Kupferstrom gehaltenen Stammes aus hartem Holz verteilt. Das Wasser in dem Bottich muß heiß sein, nicht kochend, sondern so, daß man eben die Hand nicht mehr hineinhalten kann. Ist dies der Fall und das Kupfer von der richtigen Beschaffenheit, geht das Granulieren ohne jede Störung glatt vor sich. Im anderen Falle können leicht explosionsartige Erscheinungen auftreten, die an und für sich ungefährlich sind, jedoch leicht zum Abreißen von Nietenköpfen des Kessels, also zum Undichtwerden desselben Veranlassung geben können und außerdem den Nachteil mit sich bringen, daß ein Teil des Kupfers in kleine, teilweise staubförmige Partikel zerschmettert wird, die wieder in den Ofen zurückgegeben werden müssen, da sie die Lösetürme der Extraktion verstopfen. Unter der Einwirkung der aus dem Kupfer entweichenden schwefligen Säure bilden sich haselnußgroße, dünnwandige Hohlkugeln, die bei der nachfolgenden Laugerei eine große Oberfläche darbieten. Die Wandstärke der beim Granulieren erhaltenen hohlen Granalien geht herab bis zu 0,5 *mm* bei einem Durchmesser der Kugeln bis zu 3 *cm*. Die Oberfläche der Granalien enthält unendlich viele feine Öffnungen, durch die die Löselauge in das Innere der Granalien eindringt, wodurch die Lösung der Granalien beschleunigt wird. Die Granalien, die sich auf einem in den Bottich eingehängten Siebboden gesammelt haben, werden mit Hilfe eines Flaschenzuges herausgehoben und in einen Vorratsraum gebracht, wo man sie möglichst lange liegen läßt, damit das anhaftende Wasser möglichst vollständig abtropfen kann.

Die Weiterverarbeitung der Granalien auf Kupfervitriol geschieht sodann in folgender Weise: Die Granalien werden in Löseapparaten mit Schwefelsäure enthaltender Lauge gelöst. Die unten aus den Löseapparaten austretende, Schlamm mit sich führende Lauge geht durch einige Klarkästen, um den größten Teil des Schlammes sich absetzen zu lassen, und wird dann aus einem anschließenden Sammelkasten mit einem Injektor in Sammelkästen gehoben auf dem Boden über den Krystallisierkästen. Gleichzeitig werden die Laugen auf eine Temperatur von 65–70° gebracht, die vorzeitiges Auskrystallisieren verhindert. In dem Sammelgefäß lässt man die Laugen möglichst lange stehen und zieht sie dann in die Krystallisierkästen ab.

Die Löseapparate sind viereckige Holzkästen, die mit Bleiblech ausgeschlagen sind. In ihnen befindet sich ein schräger Boden, aus Gips hergestellt, über dem wieder Bleiblech verlötet ist. Auf diesem schrägen Boden liegen auf mit Blei verkleideten Holzstützen mit Blei umkleidete Eisenstäbe, die ihrerseits einen 1 *cm* starken durchlochten Bleiblechboden tragen. Die Kanten dieses Bleiblechbodens sind umgeschlagen und an der Turmwand festgeklopft, damit keine Granalien durchrutschen können. Die Löcher in dem Bleiblechboden gehen konisch zu, damit sie sich nicht so leicht verstopfen können. Die Verteilungsvorrichtung für die Lauge ist ein Reaktionsrad, das seinen Drehpunkt in einem Glasplättchen hat, das auf einer eisernen Spitze ruht. Letztere ist an einem verbleiten Eisen befestigt, das quer über den Turm gelegt ist. Der Turm selbst hat eine lichte Höhe von 1,80 *m* und einen lichten Durchmesser von 1,50 *m* Die zum Lösen erforderliche Luft wird von unten mit einem KÖRTINGschen Injektor unter dem durchlochten Boden eingeblasen. Der Laugenaustritt ist so eingerichtet, daß der Injektor nicht direkt in die Austrittsöffnung hineinbläst. Verschlossen wird der Laugenaustritt durch einen Laugenverschluß. Zwischen Turm und diesem Verschluß ist jedoch noch ein Quetschhahn angebracht, um gegebenenfalls den Austritt vollständig abzuschließen. Aus dem Laugenverschluß läuft die Lauge dann frei heraus.

Jeder Turm faßt etwa 5 *t* Granalien. Je 2 solcher Türme stehen zusammen und haben zusammen 1 Injektor. Oberhalb der Türme befinden sich große mit Blei ausgeschlagene Holzkästen, in denen die vorgelaufene Mutterlauge mit Säure gemischt wird. In 1 Turm kann man bis zu 1,5 *t* Granalien pro Tag lösen. Große hohle Granalien lösen sich besonders leicht. Schwere und klare Granalien liegen zu dicht im Turm. Bei Granalien mit weniger als 96,5% *Cu* löst sich der Schlamm schwer ab; die Granalien lösen sich infolgedessen schwer auf. Sie lösen sich besser, wenn man mehr Luft in den Turm einblasen läßt.

Die günstigsten Bedingungen für den Löseprozeß sind die unter I angegebenen. Man kann jedoch auch auf die Bedingungen unter II gehen, wenn nicht ganz besonderer Wert auf die Gewinnung eines groß krystallisierten, schön blau aussehenden Vitrioles gelegt wird. Denn durch zu hohen

Gehalt der Laugen an Vitriol wird die Größe der Krystalle ungünstig beeinflußt. Unter einem zu hohen Säuregehalt der Laugen leidet sodann die Farbe des Vitrioles; dagegen ist der Säuregehalt auf die Größe der Krystalle anscheinend von geringerem Einfluß. Unter dem Einfluß der Säure setzt sich der Vitriol mehr schalig ab, wobei zwischen den einzelnen Krystallen und den Schalen Mutterlauge zurückbleibt, die einen hohen Gehalt des Vitrioles an freier Säure bedingt.

	I	II
Täglich gelöst	750	1500 *kg*
Mutterlauge enthält zum Lösen an freier Säure	100–240	400 *g*
Die abfließende Lauge enthält an freier Säure . .	35–40	200 *g*
Gewicht der Lauge	32–35°	40–43° *Bé.*

Nach Einstellung der Löselauge auf die entsprechende Konzentration und der Laugezufuhr durch entsprechende Einstellung der zulaufenden Laugenmenge und der Geschwindigkeit des Laugenverteilers geht der Betrieb glatt vonstatten. In jeder Schicht ist dann nur noch einmal der Turm auszukochen, indem man den Laugenaustritt schließt und durch die in dem Turme ansteigende Lauge den Schlamm von den Granalien abspült.

Die Kupfervitriollauge, die auf den Lösetürmen erhalten worden ist, kommt zu den Krystallisierkästen. Diese sind mit 5 *mm* starkem Weichbleiblech ausgekleidete Holzkästen, deren Böden aus 10 *mm* starkem Hartbleiblech bestehen. An über die Kästen gelegten Holzlatten hängen Bleiblechstreifen von 2,5 *cm* Breite und 0,5 *cm* Stärke bis nahezu auf den Boden der Kästen. Die Krystallisation dauert 10 Tage bis 3 Wochen. Der Vitriol wird mit Holzhämmern von den Bleibändern abgeschlagen und durch ein Sieb von 10 *mm* Weite abgesiebt. Alsdann wird er in Zentrifugen mit Wasser oder Mutterlauge vom Auskrystallisierenden gewaschen, um anhaftenden feinen Schlamm abzuspülen, und getrocknet. Falls der an den Boden und Wänden der Krystallisationskästen auskrystallisierte Vitriol groß genug ist, wird er ebenfalls gesiebt, gewaschen und getrocknet und gelangt dann mit zum Verkauf. Im anderen Falle wird der Bodenvitriol, ebenso wie aller feine Vitriol, nochmals gelaugt, wobei man in die Lösegefäße Kupferbleche einhängt, und die erhaltene Lösung von neuem zur Krystallisation gebracht.

Den Rohschlamm, der beim Laugen erhalten wird, läßt man auf Bühnen abtropfen, um die anhaftende Lauge so weit wie möglich zu entfernen. Dann wird er unter Einleitung von Dampf mit Wasser in Lösegefäßen gelaugt, durch eine Membranpumpe in eine Filterpresse gedruckt und ausgewaschen. Der Schlamm wird alsdann getrocknet und in einem Muffelofen bei dunkler Rotglut, die nicht überschritten werden darf, geröstet. Das Röstgut wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis alles Silber wieder ausgefällt ist, mit Wasser unter Einleiten von Dampf wiederholt ausgekocht und auf einem Nutschfilter filtriert, mit Wasser gedeckt und getrocknet. Er wird schließlich beim Abtreiben von silberhaltigem Blei eingetränkt und so sein Edelmetallgehalt gewonnen. Der erzeugte Kupfervitriol enthält: 0,025% *Fe*, 0,012% *Ni*, 0 bis 0,10% freie H_2SO_4, kein *As* und *Sb*.

Die Schwefelsäurelaugerei für silberhaltigen Stein und Rohkupfer ist noch heute, wo doch die Abscheidung des Edelmetalles auf anderem (elektrolytischem) Wege leichter zu erzielen ist, ein mit Gewinn und Vorteil angewendetes Verfahren, dessen Wirtschaftlichkeit in der Herstellung eines schönen und reinen Vitriols begründet ist.

4. Die chlorierende Röstung.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Kupfererze unter Zusatz von festem Steinsalz oder sog. Abraumsalzen ($NaCl$, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ u. s. w.) einer Röstung unterzieht, wobei das Kupfer in eine wasser- oder säurelösliche Form übergeführt wird. Die chlorierende Röstung wird seit etwa 1850 ausgeübt; ihre eigentliche wirtschaftliche Bedeutung und praktische Ausbildung hat sie aber erst etwa 15 Jahre später durch HENDERSON erfahren. Sie war und ist noch jetzt ein in Europa sehr häufig angewendeter Prozeß zur Nutzbarmachung armer Kupfererze; in Amerika allerdings findet, wie oben erläutert, die oxydierende-sulfatisierende Röstung mehr Anhänger. Reiche Kupfererze sind für den Prozeß nicht geeignet. In England betrug der höchstzulässige Gehalt an *Cu* 6%, in Oker 8%. Der *S*-Gehalt soll nach HENDERSON 1% (bis höchstens 1,5%) für jedes Prozent *Cu* betragen. Das theoretische Verhältnis würde sein: 3 Atome *S* auf 2 Atome *Cu*. Schwefelreichere Erze müssen vorher abgeröstet werden. Erzen, welche zu wenig *S* halten, muß solcher in Gestalt von Pyrit zugesetzt werden. Theoretisch muß der *S*-Gehalt für die Bindung des *Cu* zu $CuSO_4$ mindestens ausreichen. Die Anwesenheit von *Ca, Mg, Mn, Zn, Ni, Co, Pb* u. a. in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen ist sowohl für die Chlorierung als auch für das Ausbringen an *Cu* und für die spätere Fällung von Nachteil. Über die Theorie des Verfahrens liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor, so von HENDERSON selbst, von WEDDING und ULRICH, von LUNGE, BRÄUNING, STAHL, CLEMMER u. a.

Die chemischen Vorgänge sind äußerst komplizierter und mannigfaltiger Natur. Nach STAHL (Über chlorierende Röstung *Cu*-haltiger Geschicke, *Berg-Hütten Ztg.* **1897**, 185) werden zunächst die vorhandenen Sulfide des Eisens unter Bildung von Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 und SO_2 bzw. SO_3 zersetzt. Der Chlorierungsprozeß verläuft dann im Sinne folgender Gleichungen:

$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$; $3\,FeS_2 + 8\,O_2 = Fe_3O_4 + 6\,SO_2$, $4\,FeS + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2$; $2\,Cu_2S + 5\,O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,CuO$; $2\,CuSO_4 + 2\,CuO + 8\,NaCl + 2\,SO_2 + O = 4\,CuCl_2 + 4\,Na_2SO_4$, $4\,NaCl + 2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,Na_2SO_4$; $2\,CuO + 4\,HCl = 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O$; $4\,NaCl + 2\,SO_3 + 2\,H_2O = 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl$, $4\,NaCl + 2\,SO_2 + 2\,O_2 = 2\,Na_2SO_4 + 2\,Cl_2$; $2\,Cu_2S + 4\,Cl_2 + 3\,O_2 = 4\,CuCl_2 + 2\,SO_3$; $Cu_2O + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + H_2O$; $Cu_2Cl_2 + Cl_2 = 2\,CuCl_2$ u. s. w.

Die Temperatur soll dunkle Rotglut nicht überschreiten, da sonst eine Verflüchtigung von $CuCl_2$ und auch eine Zersetzung dieses Salzes in $CuCl$ und Cl eintritt, beides Vorgänge, die zu *Cu*-Verlusten führen. Bei zu niedriger Temperatur wird *Mn* sulfatisiert und wasserlöslich gemacht. Das Produkt der Röstung ist einerseits ein Gemenge von Salzen und Gangart, wie $CuCl_2$, $CuCl$, CuO, $CuSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $FeCl_2$, Fe_2O_3, SiO_2, $CaSO_4$, $BaSO_4$, unzersetzten Sulfiden u. s. w. und Gasen wie Cl, SO_2, SO_3, HCl, Wasserdampf u. s. w.; außerdem verflüchtigt sich $CuCl_2$, $FeCl_3$ u. s. w. Der Wasserdampf ist insofern von Bedeutung, als in seiner Anwesenheit freies Cl nicht bestehen kann, sondern unter Mitwirkung des SO_2 in HCl übergeführt wird. Dadurch wird aber die notwendige Kondensation der Röstgase ganz ungemein erleichtert; denn das in Wasser sehr wenig lösliche Chlor wird so schon vorher entfernt. Die Kondensation der Röstgase erfolgt gewöhnlich in Türmen aus Steinzeug, die mit Koks, säurefesten Ziegeln u. dgl. ausgesetzt sind. Mehrere solcher Türme sind zu einem System vereinigt, welches die Gase passieren müssen. Das Prinzip ist das übliche: von oben rieselt in fein verteiltem Strahl Wasser herab, das sich zu einer großen Absorptionsfläche auf der Ausfüllung des Turmes verteilt, während der Gasstrom von unten nach oben zieht. Die bei der Kondensation gewonnene saure Flüssigkeit wird später beim Laugen mit verwendet.

Für die vollständige Gewinnung und Ausnutzung der im rohen Erz enthaltenen Substanzen ist es von größter Wichtigkeit, daß die Schwefelsäurefabriken die Austreibung des Schwefels bis zu einem gewissen Grade erreichen, da sonst die Kupferextraktion einen zu großen Aufwand an Material und Zeit erfordert, so daß sie nicht mehr rentabel bleibt; andererseits ist ein durch die Extraktion nicht genügend entschwefeltes und von seinem Kupfergehalt befreites Erz für die Eisenindustrie ohne Wert. Der Schwefelgehalt soll nach HENDERSONS Angaben, mit denen die Erfahrungen der Praxis übereinstimmen, 1—1,5 % für jedes Prozent *Cu* betragen. Da die Schwefelkiese im allgemeinen auf 1,5 bis höchstens 3 % Schwefel in den gebräuchlichen Röstöfen abgeröstet werden, so gehen Abbrände mit zu hohem Schwefelgehalte bei normalem Betrieb den Kupferhütten nicht zu. Es ist daher meist erforderlich, den Schwefelgehalt durch Zusatz von gemahlenem rohen Schwefelkies auf die richtige Höhe zu bringen.

Die Menge des zugeschlagenen Chlorierungsmittels richtet sich in erster Linie nach dem Schwefelgehalte der Beschickung, der wiederum von ihrem Kupfergehalte abhängig ist. Außerdem sind auf den zuzugebenden Zuschlag an Chlorierungsmittel der Zerkleinerungsgrad des Erzes und der Gehalt an Silber, das bei der Laugung in einem Überschusse von Chlorierungsmittel zu lösen ist, von Einfluß. Auch ist ein Überschuß an Chlorierungsmittel zuzufügen, um eine Bildung von Kupferchlorür nach Möglichkeit zu verhindern und gebildetes Kupferchlorür in Lösung zu bringen.

Theoretisch ist der Salzzuschlag so zu bemessen, daß der gesamte in den Abbränden enthaltene Schwefel in Natriumsulfat übergegangen ist. Man ist in der Praxis von dem niedrigen Satze von 7,5 % zurückgekommen und gibt wieder höhere Salzmengen. Ein mäßiger Überschuß von Kochsalz im Röstgut dürfte mit Rücksicht auf die vollständige Chlorierung empfehlenswert sein.

Man wendet im allgemeinen 12—15—20 % Kochsalz (BAHLSEN, *Metallurgie* **1**, 262 [1904]) an. Ein zu geringer Zusatz verhindert die gleichmäßige Verteilung des Salzes im Erz, während ein hoher Zusatz zwar vorteilhaft ist, aber auch die Kosten des Prozesses erhöht.

TAFEL ist dagegen der Ansicht, daß man, da nicht alles Kupfer in wasserlösliches Chlorid übergeführt wird, unter Umständen mit weniger als der theoretischen, dem Verhältnisse 1 *Mol.* Cl_2 : 1 Atom *Cu* entsprechenden Menge auskommen kann.

KOTHNY (Öst. Jahrb. 58, 97 [1910]; *Metallurgie* 8, 389 [1911]) gibt als Temperatur für den Röstprozeß 500–600° an, wie sie auch tatsächlich in der Praxis verwendet wird, und findet als zugehörige Reaktionen durch seine Untersuchungen folgende:

1. $2\,FeS_2 + 7\,O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2$; $Fe_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl = 3\,Na_2SO_4 + Fe_2Cl_6$. 2. $2\,Cu_2S + 5\,O_2 = 2\,CuSO_4 + 2\,CuO$; $2\,CuO + 2\,SO_2 + O_2 = 2\,CuSO_4$; $3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3\,CuSO_4$. 3. $CuSO_4 + 2\,NaCl = CuCl_2 + Na_2SO_4$; $3\,CuO + Fe_2Cl_6 = Fe_2O_3 + 3\,CuCl_2$. 4. $Cu_2S + 4\,Cl + 3\,O = 2\,CuCl_2 + SO_3$; $3\,Cu_2S + 2\,Fe_2Cl_6 + 15\,O = 6\,CuCl_2 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_3$. 5. $2\,NaCl + SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HCl$. 6. $Ag_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,AgCl + Na_2SO_4$; $Au + 3\,Cl = AuCl_3$.

Es können noch folgende Reaktionen der Zerlegung des Kupferchlorids eintreten, die durch anwesendes Chlor und Salzsäure verzögert werden:

$$2\,CuCl_2 + O_2 = 2\,CuO + 2\,Cl_2;\quad CuCl_2 + H_2O = CuO + 2\,HCl;\quad CuCl_2 + \text{Wärme} = CuCl + Cl.$$

Die letzte Reaktion findet beim Vorhandensein von viel Kochsalz im Temperaturbereiche 350 bis 550° nicht statt.

TAFEL (*Metall u. Erz* 20, 261 [1923]; Metallbörse 12, 2466 [1922]; 13, 64 [1923]) fand dagegen *beim Erhitzen mit der theoretisch zur vollkommenen Überführung in Kupferchlorid erforderlichen* Chlormenge in Form von Alkali- oder Erdalkalichlorid, daß bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln etwa $^1/_3$ des Kupfergehaltes in wasserlösliche, der gesamte Rest in säurelösliche Form, wahrscheinlich in Oxychlorid ($3\,CuO\;CuCl_2$), übergeführt wird; Eisen ist hierbei in irgendwelcher Form zur Löslichmachung des Kupfers im Kupfersulfür nicht erforderlich. Man erhielt dasselbe Resultat, ob man im Luftstrom erhitzte oder in einem vollkommen verschlossenen, allerdings porösen, Porzellanrohr, so daß es sich nicht um einen eigentlichen Röstprozeß handeln kann. Man fand hierbei, daß der Prozeß bei Verwendung von Kochsalz bei etwa 250° beginnt und bei 300–320° beendet ist. Es handelt sich hierbei also um Temperaturen, die wesentlich niedriger liegen, als bisher angenommen worden war. Man fand weiter, daß es möglich ist, vollkommene Säurelöslichkeit schon mit einem Zusatze von 2 *NaCl* auf 1 Cu_2S, also einem Verhältnis 1 *Cl* 1 *Cu* zu erhalten.

TAFEL erklärt unter diesen Verhältnissen den Chlorierungsprozeß durch folgende Reaktionen:

1. $2\,Cu_2S + 4\,CuCl_2 = 8\,CuCl + 2\,S$; 2. $2\,S + 3\,O_2 + CuCl = 2\,SO_3 + CuCl$; 3. $2\,SO_2 + 4\,NaCl + O_2 = 2\,Na_2SO_4 + 2\,Cl_2$; 4 $2\,Cl_2 + 4\,CuCl = 4\,CuCl_2$; 1–4. $Cu_2S + 2\,NaCl + 2\,O_2 + 2\,CuCl_2 = 2\,CuCl + Na_2SO_4 + 2\,CuCl_2$; 5. $4\,CuCl + 2\,Na_2SO_4 + O_2 = 2\,CuSO_4 + 4\,NaCl + 2\,CuO$; 6. $CuSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + CuCl_2$; 7. $3\,CuO + CuCl_2 = 3\,CuO \cdot CuCl_2$.

Es ist hiermit nachgewiesen, daß die Anwesenheit von Eisen nicht unbedingt Voraussetzung für das Gelingen des Verfahrens ist. Trotzdem spielt das Eisen, falls es anwesend ist, eine wichtige, wenn nicht die Hauptrolle bei der Übertragung des Chlors vom Chlorierungsmittel auf das Kupfer. Denn bei Anwesenheit von geschwefeltem Eisen ist eine Wasserlöslichkeit von nahezu 100% zu erreichen. In diesem Falle sind dann die Hauptreaktionen:

1. $FeSO_4 + 2\,NaCl = Na_2SO_4 + FeCl_2$; 2. $12\,FeCl_2 + 3\,O_2 = 8\,FeCl_3 + 2\,Fe_2O_3$; 3 $4\,FeCl_3 + 3\,Cu_2S + 6\,O_2 = 6\,CuCl_2 + 2\,Fe_2O_3 + 3\,SO_2$; 1–3 $2\,Cu_2S + 8\,NaCl + 4\,FeSO_4 + 5\,O_2 = 4\,CuCl_2 + 4\,Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 + 2\,SO_2$; weiter $2\,FeCl_3 + 3\,CuO = Fe_2O_3 + 3\,CuCl_2$; $8\,FeCl_3 + 6\,Cu_2O + 3\,O_2 = 4\,Fe_2O_3 + 12\,CuCl_2$;

sowie daneben eine große Anzahl von Nebenreaktionen.

Die Röstung wird im Muffelofen, im WEDGE-Ofen (s. S. 123), im RAMÉN-BESKOW-Ofen, im BUDDEUS-Ofen u. a. vollzogen. Die früher vielfach üblichen Flammöfen sind ganz außer Gebrauch. Der einfache Muffelofen mit Handbedienung, der zu Anfang dieses Jahrhunderts noch in allgemeiner Anwendung stand, wird mehr und mehr durch den mechanischen Ofen verdrängt. Gleichwohl möge er an Hand der nebenstehenden Abb. 90 kurz beschrieben werden, weil sich an ihm die Röstvorgänge besonders leicht studieren lassen.

Der Ofen ist von der THARSIS SULPHUR & COPPER Co. in Huelva konstruiert und später von allen anderen Hüttenwerken dieser Art nachgeahmt worden. Die meisten Öfen haben eine Länge von 10–13 *m*, eine Höhe von 2,5 *m* und eine Breite von 4–4,5 *m*. Der einmalige Einsatz beträgt 2,5–5 *t*. *RR* ist die Kohlenfeuerung, *W* die auf allen Seiten von den Feuergasen umspülte Muffel. Die Feuergase ziehen vom Rost aufsteigend durch das Zwischengewölbe *v* und fallen

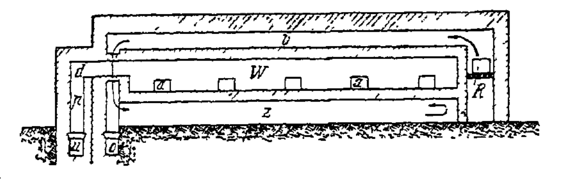




Abb. 90. Muffelofen für chlorierende Röstung.

in 2 senkrechten Kanälen nach unten, wo sie sich auf die horizontalen Außenkanale *zz* verteilen. Am vorderen Ende des Ofens angelangt, kehren sie um, wandern in den inneren Kanälen *xx* wieder nach hinten und fallen durch den senkrechten Kanal *y* in den Essenkanal *o*. Die Röstgase verlassen die Muffel durch den Fuchs *d* und ziehen durch *p* und *u* nach der Kondensationsanlage. Das mit 12—20% Kochsalz gemischte Erz wird durch Quetschwalzen oder ähnlichen Einrichtungen auf 2 bis 4 *mm* Korn zerkleinert. Ein zu grobes Korn erschwert die Röstung, ein zu kleines Korn die spätere Filtration. Der Salzzuschlag richtet sich nach dem *S*-Gehalt der Beschickung und muß für die Umsetzung des gesamten *S* in Na_2SO_4 genügen. Je nachdem gibt man noch einen Überschuß von etwa 5% und darüber. Das Gemisch von Erz und Salz wird durch Öffnungen *w*, durch die Arbeitsöffnungen *a* in der Decke in die Muffel eingetragen und über die Herdfläche verteilt. Die Anheizung hat vorsichtig und langsam zu erfolgen, bis schwache Rotglut eingetreten ist. Diese Temperatur sucht man einzuhalten. Von großer Wichtigkeit ist es, das Erz gleich von Anfang an oder doch, nachdem es auf Rösttemperatur gebracht ist, kräftig zu rühren und zu wenden, ohne es dabei von seinem Platz zu bewegen, lediglich um der Luft Zutritt zu verschaffen. Die Röstdauer ist bei normalen Geschicken 8—10^h, bei reicheren länger. Die Beendigung der Röstung erkennt man an einer qualitativen Kupferprobe. Man extrahiert eine kleine Menge mit verdünnter Salzsäure und behandelt den gewaschenen Rückstand mit Königswasser. In dem Filtrat von dieser letzten Operation weist man den Gehalt an Kupfer auf colorimetrischem Wege nach. Bei gut geleitetem Röstbetrieb (oxydierendem wie chlorierendem) sollen 77% des *Cu* wasserlöslich, 20% salzsäurelöslich und nur 3% als Sulfid vorhanden sein (BAHLSEN, Kupferextraktion aus Kiesabbränden, *Metallurgie* **1904**, 258).

Der WEDGE-Ofen (s. S. 123) eignet sich für die chlorierende Röstung besonders gut. Der RAMÉN- und BESKOW-Ofen, der in Deutschland jetzt allgemein verwendet wird, ist in ähnlicher Weise wie der WEDGE-Ofen konstruiert und hat sich ebenfalls sehr gut bewährt. Es ist dies füglich von jedem großen Ofen des HERRESHOF-Typs zu erwarten, sofern nur die Luftzuführung und die Durcharbeitung des Röstguts richtig ist. Ein 6herdiger Ofen setzt 40—45 *t* Beschickung und mehr in 24^h durch. Die Kosten betragen bei dem gewöhnlichen Muffelofen mit Handbetrieb ein Mehrfaches der Kosten der Röstung im mechanischen Ofen.

Die MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT in Köln-Kalk a. Rh. verwendet zur Chlorierung der Kiesabbrände einen 7herdigen mechanischen Röstofen von 7,3 *m* innerem Durchmesser, 6,3 *m* lichter Weite und 10 *m* Gesamthöhe (Abb. 91), Kraftverbrauch etwa 4—7 *PS*. Der oberste Herdraum wird zum Anheizen des Erzes (Generatorgas oder Hochofengas) benutzt und ist durch eine Vorrichtung, die durch einen der Röstarme betätigt wird, vom darunterliegenden Herdraum getrennt. Die Rauchgase werden vom obersten Röstraum in den Kamin geleitet. Die Gase der übrigen Rösträume, bestehend aus SO_3, *Cl*, *HCl*-Gasen, werden zur Kondensation geführt. In den mit RASCHIG-Ringen u. s. w. gefüllten Niederschlagstürmen werden die Gase mit Wasser berieselt; die dadurch entstehende Säure (etwa 2½° *Bé*) wird in der Laugerei verwendet. Die Hohlwelle des Ofens kühlt sich durch angesaugte Luft selbst, während die Rührarme ungekühlt sind. Der ganze Ofen wird neuerdings wieder mit einem Blechmantel versehen, da sich die Betonmäntel nicht bewährt haben. Die Aufgabevorrichtung gibt einen einwandfreien Gasverschluß, verteilt das Röstgut gleichmäßig im obersten Röstraum und kann für die gewünschte Leistung eingestellt werden.

Der Ofen setzt 100—107 *t* Abbrände von Rio-Tinto-Kies in 24^h durch. Brennstoffverbrauch etwa 1,8% der Abbrandaufgabe. *Cu*-Gehalt der entkupferten Abbrände etwa 0,05%, *S*-Gehalt etwa 0,1%.

Abb. 91. Röstofen für chlorierende Röstung, Bauart der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk a. Rh.

Eine besondere und eigentümliche Art der chlorierenden Röstung ist in dem BUDDEUS-Prozeß zu erblicken. Es ist dies ein Verblaseverfahren, ähnlich dem HUNTINGTON-HEBERLEIN-Verfahren, aber doch in anderer Ausführung. Es stand bis zum Ausbruch des Weltkrieges auf der Zellstoffabrik Pernau in Livland in Betrieb, welche der ZELLSTOFFABRIK WALDHOF bei Mannheim gehört. Einem Bericht von

BUDDEUS (Kupferextraktion aus Kiesabbränden in Pernau, Livland, *Metall u. Erz* 1915, 379) ist darüber folgendes zu entnehmen.

Die Vorbereitung des Erzes für sulfatisierende Röstung, Zerkleinerung und Mischung mit Salz, erfolgt in gleicher Weise wie sonst, nur soll der Salzverbrauch bedeutend geringer sein. Den Ofen veranschaulicht in schematischer Weise die Abb. 92. Er besteht aus den 4 Hauptteilen *a, b, c, d* und der Haube *e* mit Abzug *f*. *a* ist ein feststehender Untersatz, welcher für eine gleichmäßige Verteilung der Druckluft, die bei *r* reguliert wird, sorgt. *b, c, d* sind abnehmbare und umwechselbare eiserne Hohlzylinder mit Rost. Sie bilden die eigentlichen Röst- oder Verblaseapparate, u. zw. stellt jeder Einzelzylinder einen Ofen für sich dar, der allerdings in Gemeinschaft mit den anderen betrieben werden muß. Bei einem lichten Durchmesser von 2,2 und einer Höhe von 2 *m* fassen die Öfen etwa je 12–13 *t* Mischgut. Die Gesamthöhe des Ofens ist 7,8 *m*. Die Arbeitsweise läßt sich am besten an Hand eines Beispiels erklären. Der Vorgang besteht, wie schon erwähnt, in einem Durchblasen von Druckluft durch das heiße Erz. Angenommen, der auf dem Untersatz *a* ruhende Behälter *b* sei eben fertiggeblasen, so wird der Behälter *c* daraufmontiert und mit frischer kalter Beschickung gefüllt. Auf *c* kommt der ebenfalls fertige, schon erkaltende und mit einer Haube bedeckte Behälter *d* zu stehen. Hierauf wird die Druckluft angestellt, die sich bei ihrem Durchgang durch *b* dermaßen erhitzt, daß sie den sulfidischen Schwefel in *c* zur Entzündung bringt, womit die Röstung ihren Anfang nimmt. Unter der Einwirkung der Druckluft schreitet die Röstung in *c* langsam von unten nach oben vor. Die Rösttemperatur wird durch den verbrennenden *S* und die anderen obengenannten chemischen Reaktionen aufrechterhalten, die hier natürlich viel lebhafter verlaufen als in der Muffel. Die Windpressung beträgt in *a* 0,4 *Atm.*, fällt aber in der Haube auf 0,03 *Atm.* Der Windbedarf berechnet sich theoretisch auf diejenige Menge, welche zur Überführung des gesamten Sulfidschwefels in SO_3 notwendig ist, praktisch ist aber ein Überschuß von etwa 100% erforderlich. Bei einem Gehalt von 2,5–3% Sulfidschwefel ist die Charge von etwa 10 *t* in 20–24^h verblasen. Bei höherem Schwefelgehalt nimmt die Röstdauer ganz unverhältnismäßig zu, so daß sie bei 5% *S* schon auf 90^h steigt. Es ist dann auch nicht mehr möglich, die Charge in einer Operation zu verblasen. Der Kupfergehalt von unzersetzt gebliebenem Kupferkies (von der sulfatisierenden Röstung) geht ebenso verloren wie sonst, da auch hier die Rösttemperatur nicht für den Aufschluß des Kieses genügt. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, noch Kupfererze unter 1½% *Cu* in wirtschaftlicher Weise zu verarbeiten; es ist keinerlei Brennstoff nötig, weder zum Entzünden der Charge noch zum Betreiben der Röstung. Eine Flugstaubbildung ist so gut wie ausgeschlossen.

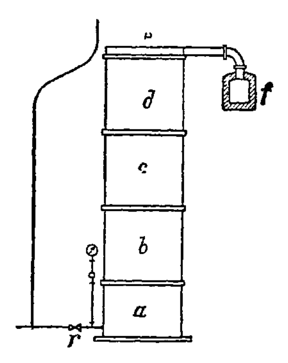


Abb. 92. BUDDEUS-Ofen.

Die Röstgase entweichen durch ein seitliches Tor aus der Haube und werden durch einen Kanal zur Kondensation geführt. Das geröstete Gut wird in einen Vorratsbehälter entleert und von da nach Bedarf für die Laugerei entnommen.

Das Laugen der chlorierend gerösteten Erze erfolgt nach denselben Grundsätzen wie bei den oxydierend-sulfatisierend gerösteten Erzen.

Besondere Mühe macht es, die Laugegefäße dicht zu halten. Die Auskleidung mit Blei hat man vielfach wieder aufgegeben (z. B. auch in Pernau). Abgesehen von den mechanischen Verletzungen wird das Bleiblech von den Chloridlaugen (zumal warmen) auch chemisch stark angegriffen; es wird bald brüchig und undicht. Wenn die Laugen dann noch Spuren von freiem Chlor enthalten, so kann die Zerstörung außerordentlich schnell sein. Man hat sich damit geholfen, daß man 2 Holzgefäße ineinander setzte und den Raum zwischen beiden Seiten und am Boden mit Teerpech, Teer und Sand u. dgl. ausfütterte. Richtig ausgeführt, erfüllt dieses Mittel immer seinen Zweck, ist aber sehr teuer und wohl auch nur für Gefäße von kleineren Abmessungen anwendbar. Recht bewährt hat sich folgende Maßregel: Die Holzgefäße werden in Feder und Nut hergestellt und gut kalfatert. Nur selten wird ein Undichtwerden beobachtet. Runde Gefäße eignen sich besser als 4eckige. Zum Laugen in der Wärme (70–80°) verwendet man Holzgefäße, die mit säurefesten Steinen ausgekleidet sind. Sie bewähren sich vorzüglich. Mit Vorteil wird man auch auf die Gefäße zurückgreifen, wie sie oben bei der sulfatisierenden Röstung u. s. w. beschrieben sind. Man stellt die Laugegefäße gewöhnlich in Reihen auf und läßt zwischen 2 benachbarten Bottichen auf der einen Längsseite Raum zur Anfuhr des neuen Laugegutes, auf der anderen zum Austragen der gelaugten Rückstände. Die Gefäße stehen zweckmäßig erhöht auf Säulen aus Eisenbeton u. dgl., die ihrerseits mit einem Schutz gegen Säureangriffe versehen sein müssen. Sehr gut bewährt sich eine Unterlage von Glasklötzchen. Undichtigkeiten werden durch diese Einrichtung leicht erkannt. Die Bodenbefestigung der Laugereihalle erfolgt am besten in der Weise, daß man zunächst eine 6–10 *cm* dicke Betonschicht aufbringt und darauf eine 4–5 *cm* dicke Asphaltschicht. Man gibt dem Boden eine schwache Neigung nach einer Richtung und versieht ihn wohl auch mit breiten Rinnen, um Tropflaugen leichter auffangen zu können. Die Laugegefäße sind in üblicher Weise mit falschem Boden in Gestalt eines Holzrostes versehen; als Filtermaterial verwendet man Stroh, Cocosmatte u dgl. Die Laugenleitungen bestehen aus Blei-, besser Tonröhren; das Heben der Laugen erfolgt mit Druckfässern.

Über die Laugerei der gerösteten Abbrände in den von ihr gebauten Anlagen macht die MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT folgende Angaben:

Vor dem Auslaugen wird das Material in einem sog. Vorlaugeapparat mit Wasser befeuchtet, wodurch eine Knollenbildung vermieden wird und die Laugung selbst besser vonstatten geht. Der Vorlaugeapparat, System HUMBOLDT, hat eine Leistung von etwa 250 *t* in 24^h und besteht

aus einem drehbaren Teller, auf den das Material geleitet, auf diesem mit Wasser bespritzt und danach abgestrichen wird. Der ganze Apparat ist staub- und rauchfrei eingekleidet. Die Abgase des Vorlaugers werden durch Berieselung mit Wasser abgekühlt und gereinigt. Das dabei erwärmte Wasser wird in der Laugerei verwendet. Das vorgelaugte Gut wird in einem Betonbottich gesammelt und mittels Greiferkrans zur Laugerei befördert. Die Laugebottiche sind aus Beton, innen mit Asphalt gestrichen und mit Holzbrettern zum Schutze gegen mechanische Beschädigungen versehen. Der Boden eines jeden Bottichs ist als Siebboden ausgebildet. In diesen Bottichen wird das vorgelaugte Gut mit Säure und schwacher Lauge durchtränkt und zum Schluß mit warmem Wasser gewaschen. Die dadurch erhaltene kupferhaltige Lauge wird zur Fällanlage gepumpt.

Die Extraktion erfolgt gewissermaßen in 2 Phasen, indem man erst die wasser- bzw. laugelöslichen und darauf die säurelöslichen Bestandteile auszieht. Für die erste Operation benutzt man meistens Mutterlaugen von der Kupferfällung oder schwächere Laugen von früheren Extraktionen, für die zweite die Kondensationswässer unter ev. Zusatz von HCl. Erschwert wird das Laugen durch die Anwesenheit von $CuCl$, das nur in HCl und Metallchloriden löslich ist. Das gleiche gilt für $AgCl$. Man extrahiert mit Mutterlaugen so lange und so oft (4–5 mal), bis die erhaltenen Laugen weniger als 15–18° *Bé* zeigen. Dann setzt die Extraktion mit den schwachen Säuren von den Kondensationstürmen ein, ev. unter Zusatz von HCl.

Die in Oker verwendeten Mutterlaugen maßen nach SCHNABEL (l. c.) 18° *Bé* und enthielten in 100 Tl.: Cu 0,015, Pb Spur, Fe_2O_3 0,15, Al_2O_3 0,11, ZnO 0,06, MnO 0,31, $NiO(CoO)$ 0,01, CaO 0,12, MgO 0,52, Alkali 2,61, Cl 2,56, H_2SO_4 5,89.

Die erste Laugung nahm etwa 4–5h in Anspruch. Die dabei erhaltenen Laugen enthielten in 100 Tl.: Cu 3,71, Pb 0,01, Ag 0,005, $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 0,29, ZnO 4,97, MnO 0,58, $NiO+CoO$ 0,04, MgO 0,27, Alkali 10,60, Cl 12,56, H_2SO_4 8,95, $As+Sb$ Spur.

Bei der ersten Laugung wurden 75–80% des Gesamtkupfers in Lösung gebracht. Die späteren Laugungen nahmen mehr Zeit in Anspruch (24–48h). Sie erfolgen in der Siedehitze unter Verwendung der sauren Kondensationswässer und verdünnter Schwefelsäure von 8° *Bé*. Die ausgewaschenen Rückstände hielten noch etwa 0,2% *Cu*. Heute enthalten die Laugereirückstände meist nur noch 0,05–0,1% *Cu*. Sie sind meist sehr eisenreich. Man benutzt sie vielfach als eisenhaltige Zuschlage bei der Bleiarbeit, wobei auch noch die letzten Reste des Kupfers gewonnen werden. Wenn sie genügend rein und sehr eisenreich sind, so werden sie unter dem Namen purple ore auch direkt zur Eisendarstellung verwendet. Über die Zusammensetzung kupferhaltiger Schwefelkiese, s Schwefelsäure; über die Zusammensetzung der in obiger Art entkupferten Kiesabbrände s. Bd. IV, 205. Sie sind in neuerer Zeit, namentlich für Deutschland, ein wichtiges Eisenerz geworden. Sie werden entweder brikettiert verschmolzen oder in den bekannten Agglommerierapparaten, Konvertern, DWIGHT-Apparaten, Sinterapparaten von GREENAWALT u. s. w. agglommeriert und eignen sich dann für die Roheisendarstellung im Eisenhochofen sehr gut. Auf dem oben angegebenen Wege, chlorierende Röstung und Laugung, werden sie von dem Kupfer und Zink befreit, die aus den erhaltenen Laugen gewonnen werden. Diese vorherige Entfernung des Kupfers und Zinks muß erfolgen, da das Kupfer im Hochofen in das Roheisen übergeht, dessen Eigenschaften durch das Kupfer geschädigt werden würden, und das Zink durch seine Ansatzbildung in Form von Zinkoxyd, Gichtschwamm, das Mauerwerk des Eisenhochofens zerstören würde. Da viele Schwefelkiese nicht nur *Cu*-, sondern auch *Zn*-haltig sind, so sucht man in neuerer Zeit neben *Cu* noch das Zink sowie die zugeschlagenen Natriumsalze und die gebildeten Eisenverbindungen zu gewinnen (s. Zink).

Geht man von einem normalen Rio-Tinto-Kies mit 42% *Fe*, 49,8% *S*, 2,1% *Cu*, 1,8% *Zn*, 1,1% *Pb*, 0,05% *Co*, 3,0% SiO_2 aus, so erhält man beim Abrösten Kiesabbrände mit 60% *Fe*, 4,5% *S*, 3% *Cu*, 2,5% *Zn*, 0,05% *Co*, 1,5% *Pb*, 4,5% SiO_2.

Es errechnen sich die Mengen der auf 1000 *t* dieses Kieses verlorengehenden Bestandteile, wenn man folgende Bedingungen der Praxis berücksichtigt: 100 Tl. Schwefelkies ergeben 70–72 Tl. Kiesabbrände, der Kochsalzzuschlag beträgt 20%, auf 1 Tl. *Cu* müssen 1–1,5 Tl. *S* in den Abbränden enthalten sein; 1 *t* Kies gibt 0,6–0,8 m^3 Lauge bzw. 1 *t* Abbrände 1 m^3 Lauge von 30° *Bé*; bei der Fällung des Kupfers benötigt man auf 1 Tl. *Cu* 1 Tl. *Fe*. Es gehen auf 1000 *t* Kiesabbrände täglich, bei 300 Arbeitstagen jährlich, wenn man nur das Kupfer gewinnt, wie bis jetzt allgemein der Fall war, folgende Mengen Bestandteile in den Ablaugen verloren: 9000 *t* Zementeisen, 7500 *t* *Zn*, 150 *t* *Co*, 9800 *t* Kochsalz, 60000 *t* Glaubersalz, die recht stattliche Werte repräsentieren.

II. Die Gewinnung des Kupfers aus den Laugen.

Die Gewinnung des *Cu* aus den Laugen erfolgt entweder durch Fällung oder durch Auskrystallisation als $CuSO_4$. Als Fällungsmittel kommen metallisches Eisen, Kalkmilch, Schwefelwasserstoff oder Schwefelmetalle und der elektrische Strom in Betracht.

1. Die Fällung mit Eisen ist die älteste und wohl die auch heute noch üblichste, wenn auch nicht die beste Methode. Sie ist für Sulfat- und Chloridlaugen in gleicher Weise anwendbar. Man verwendet zur Fällung Eisenabfälle aller Art, Schmiedeeisen und Roheisen in Gestalt von Stäben, Blechen, Schwamm u. dgl.,

wenngleich die Wirkung der einzelnen Sorten sehr verschieden ist. Je größer die wirksame Oberfläche und je weniger chemisch widerstandsfähig das Material ist, desto schneller und intensiver geht die Fällung vor sich. Eisenschwamm ist weit wirksamer als stückiges Material, graues Roheisen besser als weißes Roheisen und Schmiedeeisen. Die Wahl der richtigen Eisensorte ist von nicht geringer wirtschaftlicher Bedeutung. Leider ist man bei dem Gebrauch von Eisenabfällen oft vor die Notwendigkeit gestellt, vorliebzunehmen mit dem, was zu haben ist. Auf den großen Neuanlagen Nordamerikas ist man daher von der Verwendung von Abfällen vielfach abgekommen. Man benutzt Eisenschwamm, welcher aus Eisensulfid (Pyrit) in einem teils zum Rösten, teils zur Reduktion betriebenen MAC-DOUGALL-Ofen hergestellt wird (NUGEL, l. c.). Der Eisenschwamm ist natürlich von großer Wirksamkeit, und seine Herstellungskosten sind verhältnismäßig gering. Man darf aber für die Herstellung nur reinstes Material, das frei von Gangart ist, verwenden, da sonst das Zementkupfer zu stark verunreinigt wird. Eine Erwärmung der Laugen und eine lebhafte Bewegung derselben befördert die Fällung des *Cu* der Zeit und dem Grade nach. Die Bewegung der Laugen hat den Zweck, das abgeschiedene *Cu* immer wieder von dem Fällungseisen abzuspülen und so ständig eine neue wirksame Oberfläche zu schaffen. Die Fällung verläuft nach der Formel:

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu; \; CuCl_2 + Fe = FeCl_2 + Cu; \; 2\,CuCl + Fe = FeCl_2 + 2\,Cu,$$

so daß für 100 Tl. *Cu* bei Kupfersulfatlösungen theoretisch etwa 88 Tl. *Fe* erforderlich sind, bei $CuCl$-Lösungen nur die Hälfte. In Wirklichkeit ist der Verbrauch aber viel größer, besonders bei der Fällung aus Sulfatlaugen. Der Grund ist in der Anwesenheit von freier Säure und namentlich Ferrisalzen, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ u. dgl., zu suchen, die zur Neutralisation bzw. Reduktion ebenfalls Eisen verbrauchen: $Fe_2(SO_4)_3 + Fe = 3\,FeSO_4$; $2\,FeCl_3 + Fe = 3\,FeCl_2$.

Sodann zersetzt sich $FeSO_4$-Lösung bei längerer Einwirkung des Luftsauerstoffs in basisches Sulfat und freie H_2SO_4 in größeren Mengen, was ebenfalls zu einem Mehrverbrauch von *Fe* führt.

Unter ungünstigen Umständen kann der *Fe*-Verbrauch auf das Doppelte und 3fache des theoretischen steigen, so daß die Rentabilität des ganzen Verfahrens in Frage gestellt ist. Man sucht daher die Eisenoxydsalze vor der Fällung zu zerstören, was insofern keine besonderen Schwierigkeiten macht, als diese Salze ja selbst gute Lösungsmittel für gewisse sulfidische und oxydische Kupfer- und Eisenverbindungen sind. In Rio Tinto führt man zu diesem Zweck die Laugen über ein Filter von fein zerkleinertem Erz (Pyrit). Der Eisenverbrauch stellt sich unter diesen Umständen auf 140 Tl. *Fe* pro 100 Tl. *Cu*, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Roheisen 8% Verunreinigung enthält. BAHLSEN gibt den Eisenverbrauch zu 110% vom zu fällenden Kupfer an (*Metallurgie* **1**, 262 [1904]). Vor der Fällung gibt man den Laugen in großen Bottichen Gelegenheit zum Klären und Absetzen des Schlammes. Wenn die Laugen gold- und silberhaltig sind, fällt man zumeist — nicht immer — erst diese Metalle.

Bei Vorhandensein von Silber in den Kiesabbränden kann man dieses auf verschiedenen Wegen neben dem Kupfer gewinnen. Man kann das Silber und mit ihm das Gold aus den Laugen von der Laugung der chlorierend gerösteten Kiesabbrände nach CLAUDET durch Jodnatrium bzw. Jodzink als Jodsilber ausfällen: $AgCl + NaJ = AgJ + NaCl$; $2\,AgCl + ZnJ_2 = 2\,AgJ + ZnCl_2$. Das erhaltene Jodsilber wird dann durch metallisches Zink zerlegt unter Abscheidung von metallischem Silber und Jodzink, $2\,AgJ + Zn = 2\,Ag + ZnJ_2$, das an Stelle des Jodnatriums zum Überführen von Chlorsilber in Jodsilber Verwendung findet.

Sodann kann man das Silber, das in den Kupferlaugen enthalten ist, bei der Zementation des Kupfers, wie das früher z. B. in Stadtberge ausgeführt wurde, in dem zuerst niedergeschlagenen Zementkupfer ansammeln. Denn Silber wird nach der Spannungsreihe durch Eisen vor dem Kupfer gefällt. Das erhaltene silberhaltige Zementkupfer wird im Flammofen auf Schwarzkupfer eingeschmolzen, das zur Elektrolyse kommt. Das bei der zweiten Fällung erhaltene Zementkupfer ist so gut wie silberfrei und kann auf Feuerraffinat verarbeitet werden.

Schließlich ist noch ein dritter Weg möglich, der jetzt ganz allgemein üblich ist. Man zementiert Kupfer und Silber gemeinsam durch Eisen, verschmilzt das erhaltene silberhaltige Zementkupfer und unterwirft dieses der Elektrolyse.

In Schmöllnitz in Ungarn, wo man Grubenwässer aus alten Bergwerken der Zementation unterwirft, zeigen die Lösungen I vor dem Laugen, II nach dem Laugen fo'gende Gehalte in *g/l*:

I	5,86 $FeSO_4$	8,12 $Fe_2(SO_4)_3$ =	4,68 *Fe*	1,43 $CuSO_4$ =
II	18,17 „	0,19 „	6,77 „	0,08 „
I	0,56 *Cu*	0,86 $ZnSO_4$	8,81 $Al_2(SO_4)_3$	1,11 $CaSO_4$
II	0,04 „	0,79 „	7,94 „	1,06 „

Das Zementkupfer enthielt ungefähr 57% *Cu*.

Die Fällung des *Cu* erfolgt nun vornehmlich in großen 4eckigen Holzgefäßen, die gegen Laugenverluste gut abgedichtet sind; Holzbottiche mit Rührwerk u. dgl. finden nur ausnahmsweise und bei kleineren Betrieben Verwendung, z. B. in Stadtberge in W. (Siehe S. 181.)

Dem Bericht von JONES (l. c.) über die *Cu*-Fällung in Rio Tinto entnehmen wir folgendes: Die Fällungsanlage ist am Hang eines nicht zu steilen Hügels angebracht. Die Fallung erfolgt in langen Holzbottichen von 98 *m* Länge, 1,7 *m* Breite und 0·7 *m* Tiefe. Die Bottiche sind aus Holzbrettern von 75 *mm* Dicke in einem Rahmen aus Holzbalken hergestellt und mit Werg und Teer wasserdicht gemacht. Drei solcher parallel gelagerten Bottiche sind immer zu einer Reihe vereinigt. Eine Vorrichtung am unteren Ende jedes Bottichs gestattet seine Ausschaltung aus der Reihe zum Zweck des Reinigens u. dgl. Der Raum (Damm) zwischen den Bottichen einer Reihe ist in Zement und Stein hergestellt. Er dient zur Aufnahme der Eisenbarren während des Reinigens. Die Fällung

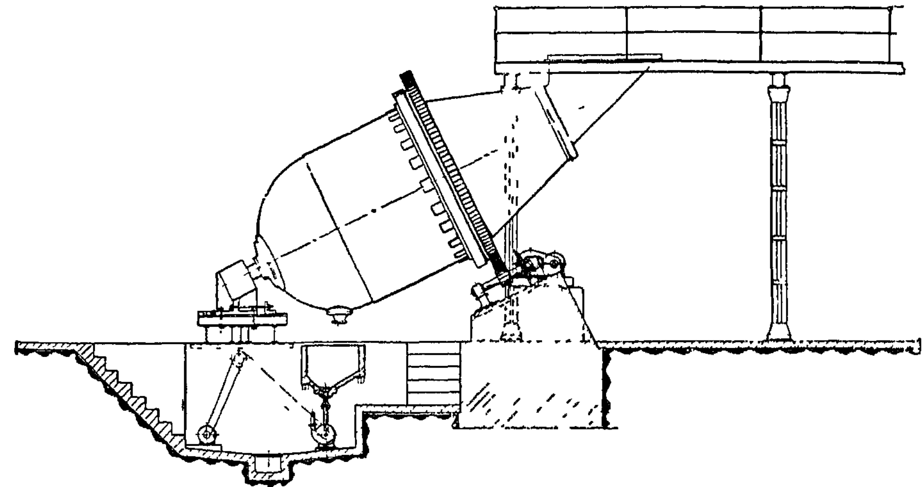


Abb. 93. Schräge Fälltrommel der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk a. Rh.

erfolgt durch Roheisenbarren. Diese werden in die Bottiche in Schichten kreuzweise eingelagert, auf das laufende Meter kommen über 3 *t* Roheisen. Zwecks Bewegung der *Cu*-Laugen liegen die Bottiche etwas geneigt, u. zw. haben die obersten Reihen eine Neigung von 2:1000, die untersten von 11:1000. Mit diesem stärkeren Gefälle will man für die nahezu entkupferten Laugen eine größere Geschwindigkeit erzielen und unnötigen Eisenverbrauch vermeiden. Um die Bottiche betriebsfähig zu erhalten, müssen sie von Zeit zu Zeit einer Reinigung unterzogen werden. Der betreffende Bottich wird ausgeschaltet, die Lauge abgelassen und nun das Zementkupfer von den Roheisenbarren abgeklopft und diese einstweilen auf den Zwischendämmen aufgestapelt. Das Zementkupfer wird später nach der Reinigungsanlage befordert.

Mit großem Vorteil wendet man jetzt einen von der MASCHINENBAU-ANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk a. Rh., gebauten, beweglichen, birnenförmigen Fällapparat an (Abb. 93).

Die schräge Fälltrommel (Abb. 93) zum Ausfällen des Kupfers aus den kupferhaltigen Laugen hat eine lichte Weite von 3100 *mm* und eine Länge von 6100 *mm* bei einem Nutzinhalt von 20 m^3 und besteht aus dem Blechbehälter mit Halbkugelboden und konischem Auslauf, Stahlgußplatte mit zentriertem Stahllagerzapfen; Spurlager aus Phosphorbronze liegt beweglich im einstellbaren Stahlgußlagerstuhl; der Lagerstuhl wird auf einem Trägerunterbau montiert, unter dem eine Grube vorgesehen ist; am oberen Ende ruht die Trommel mit einem Stahlgußlaufring auf 2 nachstellbaren Laufrollen, die auf Profilrahmen montiert sind. Der Antrieb erfolgt durch elastische Kupplung mit einem Schneckengetriebe. Eine Hälfte der Kupplung erhält eine elektrische Bremse, um die Trommel sofort stillstehen zu lassen. An der tiefsten Stelle des Bodens erhält die Trommel einen Auslauf, bestehend aus einem Bronzekasten mit nach unten konischen Sieblöchern sowie angeschraubten Stahlgußstutzen. Die Neigung der Trommel beträgt 25°. Das Gesamtgewicht der Trommel einschließlich Bleiauskleidung, Ausmauerung und Inhalt beträgt etwa 60000 *kg*.

Der Trommelmantel aus starkem Eisenblech ist innen mit einer dünnen Schicht Zement, 5 *mm* Bleiblech und schließlich mit hartgebrannten Klinkersteinen ausgekleidet. Das obere Ende der Trommel ist als Einlaßöffnung für Lauge und Schrot ausgebildet. Die Auslaßöffnung für ausgefälltes Zement-

kupfer und Lauge befindet sich im Unterteil der Trommel und kann mittels eines Schiebers geschlossen werden. Das Zementkupfer wird in Nutschen aus Gußeisen von der Endlauge getrennt und mit warmem Wasser gewaschen.

Bei dem Versuchsbetrieb sind folgende Leistungen erreicht worden: Das Zementkupfer hatte einen Gehalt von 93–97% *Cu*, 0,01–0,15% *Cl*, 0,5–1,2% *Fe*. Der Kraftbedarf betrug etwa 7 *PS*. Der Eisenverbrauch war etwa 90% vom Kupfergewicht. Die Trommel machte eine halbe Umdrehung in einer Minute.

Die $CuCl_2$-Laugen vom HENDERSON-Verfahren fällt man nach BAHLSEN (Kupferextraktion aus Kiesabbränden, *Metallurgie* **1904**, 258) bei 65–80° mit Eisenschrot in Holzbottichen. Frischer Schrot wirkt ungleich günstiger als schon gebrauchter. Im ersten Fall ist die Ausfällung innerhalb 3–4h vollendet, sobald sich aber der Schrot durch mehrfachen Gebrauch mit einer *Cu*-Schicht umhüllt hat, nimmt die Fällung weit mehr Zeit in Anspruch. Sobald eine Fällungsdauer von 24h erreicht ist, muß der Bottich entleert und gereinigt werden. Der Verbrauch an Eisen stellt sich auf 110% vom Gewicht des gefällten Kupfers.

In Oker benutzte man zum Fällen des Kupfers Schmiedeeisen. Die Laugen wurden durch Einleiten von direktem Dampf mehrmals auf Siedehitze gebracht. Die Fällung nahm je nach *Cu*-Gehalt der Laugen 1–3 Tage in Anspruch. Auf 1 Tl. reines *Cu* wurde 1 Tl. *Fe* verbraucht.

Das erhaltene Zementkupfer ist natürlich keineswegs rein, sondern je nach Art der Laugen und des Fällungsmittels durch Fremdkörper stark verunreinigt. Das rohe Zementkupfer enthält nicht selten unter 50% *Cu*. Als Verunreinigung kommen besonders metallisches *Fe*, Fe_2O_3, basische Eisensalze, Graphit, Kohle, Gangart (bei Verwendung von Eisenschwamm), *As*, *Sb* u. dgl. in Betracht.

Einige Analysenbeispiele aus SCHNABELS Handbuch mögen über die Zusammensetzung des Zementkupfers Aufschluß geben.

Rio Tinto (aus Sulfatlösung):

Cu	51,90%	*Fe*	7,00%	*CaO*	0,60%	Kohle	6,40%
Ag	2,35%	*Sb*	0,50%	*NaCl*	0,40%	Sauerstoff und Verlust	16,00%
Pb	1,45%	*As*	2,95%	Na_2SO_4	1,40%		
Bi	4,95%	*S*	5,10%	Sand	5,00%		

Oker (aus Chloridlösung):

Cu	77,45%	*Sb*	0,15%	*Co*+*Ni*	0,03%	*Cl*	1,19%
Pb	0,63%	Fe_2O_3	6,72%	*MgO*+Alkalien	2,71%	Unlösliches	0,61%
Ag	0,10%	Al_2O_3	0,99%	SO_3	4,58%	Feuchtigkeit und Verlust	3,65%
Bi	0,006%	*Zn*	1,02%				
As	0,04%	*Mn*	0,02%				

Witkowitz, Mähren (aus Chloridlösung):

Cu	69,45%	*As*	1,45%	SO_3	5,93%	*MgO*	0,28%
Ag	0,521%	*Fe*	2,77%	*Cl*	1,22%	H_2O	2,98%
Au	Spur %	*Co*	0,13%	P_2O_5	0,20%	*O* an Metall gebunden	8,98%
Bi	0,17%	*Ni*	0,03%	Na_2O	1,48%		
Pb	1,59%	*Zn*	0,36%	*CaO*	2,19%		

Die Reinigung besteht zunächst in einem Waschen und Sieben der Masse in einem starken Wasserstrom. Die leichteren Bestandteile, wie Fe_2O_3, Kohle, Graphit u. s. w., werden abgeschlämmt, das feine Zementkupfer von der Gröbe getrennt. Die letztere besteht in Kupfer- und Eisenteilchen. Sie wird auf Kollergängen gemahlen und einem nochmaligen Waschen unterworfen. Es fallen auf diese Weise mitunter verschiedene Sorten von Zementkupfer. In Rio Tinto erhält man durch Schlämmen 3 Sorten, von denen die erste Sorte 94% *Cu* und 0,3% *As*, die zweite 92% *Cu* und bis 0,75% *As*, die dritte aber bis 5% *As* enthält. Sie ist so unrein, daß sie nur beim Schmelzen auf Kupferstein wieder Verwendung finden kann. Im Durchschnitt kann man bei gut gereinigtem Zementkupfer mit einem Gehalt von 90% *Cu* rechnen. Es wird meist in Ziegelform gepreßt und nach dem Trocknen in gleicher Weise raffiniert wie das auf trockenem Wege erhaltene Rohkupfer. Die Zementkupfer-Waschwässer gehen zur Verdünnung der zu zementierenden Kupferlaugen oder zur Laugung der Kiesabbrände zurück.

2. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff ist weit weniger in Anwendung als die mit *Fe* und nur da in Gebrauch, wo besondere Umstände es erheischen oder *Fe* schwer zu erlangen ist. Die Methode ist jedoch keineswegs neu, sondern schon vor 1860 mit Vorteil für die Zugutemachung vitriolhaltiger Wässer in Norwegen benutzt worden, und sie sollte auch in Rio Tinto eingeführt werden (WELTZ, Mitteilungen über das *Cu*-Werk zu Rio Tinto, *Berg-Hütten Ztg.* **1861**, 286).

Auch verstand man sich damals schon auf eine billige Herstellung des H_2S. Zur Zeit gewinnt man H_2S wohl am besten durch Überleiten von SO_2- und H_2O-Dämpfen über glühenden Koks:

$$SO_2 + C = CO_2 + S; \qquad H_2O + C = CO + H_2; \qquad H_2 + S = H_2S.$$

Man erhält also ein Gemisch von Luft, CO_2, CO und H_2S. Um den Koks glühend zu erhalten, wird von Zeit zu Zeit frische Luft durchgeblasen. Ferner kann H_2S durch Zerlegung von Na_2S und CaS mit CO_2 erzeugt werden.

Über die Fällung von *Cu* aus vitriolhaltigen Wässern in Schmöllnitz (Oberungarn) berichtet BUDDEUS in der *Berg-Hütten Ztg.* **1904**, 13. Die Wässer entstammen ersoffenen Gruben, deren Sümpfung zur Wiederaufnahme des Kupfererzbergbaues notwendig geworden war. Man unterscheidet 2 Arten von Wässern, sog. Schieferwässer und Kieswässer. In den letzteren beträgt der Eisengehalt das 12fache des Kupfergehalts, in den ersteren erreicht er den Kupfergehalt noch nicht ganz. Der Gehalt an *Cu* stellt sich in beiden Wässern auf 100–150 *g* in 1 m^3, der Gehalt an *Zn* ist angenähert ebenso hoch, außerdem ist noch Tonerde vorhanden. Ursprünglich waren die Wässer reicher an *Cu*, das *Cu* wurde mit *Fe* gefällt (s. S. 190). Bei der eintretenden Verarmung der Wässer lohnte sich dieser Betrieb nicht mehr, da die Ausbeute bis auf 40% sank und das Zementkupfer infolge Ockerausscheidung nur noch mit etwa 20% *Cu* auskam. Das Material war unter diesen Umständen kaum verkäuflich. Man mußte also auf eine andere Fällungsmethode bedacht sein. Versuche mit *FeS*, *FeS-CaS*, Sodarückständen, *BaS* u. dgl. ergaben zwar im Laboratorium keine ungünstigen Resultate, scheiterten aber in ihrer Ausführung im großen besonders auch daran, daß der schwere Niederschlag mit einfachen Mitteln nicht zinkfrei zu erhalten war. Aus diesem Grunde ging man zur Fällung mit H_2S über, die nach kurzer Zeit wenigstens prinzipiell zum Ziel führte. Der Schwefelwasserstoff wird aus schwefliger Säure erzeugt, die durch glühenden Koks geblasen wird. Die ganze Anlage, die für täglich 1000–1200 m^3 Zementwasser mit 100–150 *g Cu* im m^3 genügt, besteht in einem Kiesbrenner, dem Generator, einem hölzernen Fällturm von 4 *m* Höhe und 2 m^2 Grundfläche, Pumpen und Klärgefäßen. Für die völlige Verarbeitung dieser Quantität Zementwasser mit Eisen würde eine Luttenleitung von etwa 8000 *m* Länge und 2700 m^2 Oberfläche nötig sein. Ein weiterer großer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man ein nahezu eisenfreies Produkt erhält und daß bei gutem Betrieb aus Wässern von etwa 100 *g Cu* in 1 m^3 eine Ausbeute von 90% und mehr erreicht wird. Eine mehrtägige Unterbrechung des Betriebs hat keine besonderen Nachteile im Gefolge, während sie bei der *Fe*-Fällung, abgesehen vom Produktionsausfall, noch eine sehr schädigende Rostbildung auf dem Fälleisen nach sich zog, die erst nach mehrtägigem Betrieb wieder zu beseitigen war.

Der Betrieb gestaltet sich kurz folgendermaßen: Die schweflige Säure aus dem Kiesbrenner wird von einem KÖRTINGschen Injektor angesaugt und durch glühenden Koks geblasen, wobei sich das SO_2 in bekannter Weise zu H_2S reduziert. Die Generatorgase treten unten in den Fällungsturm ein, von oben rieseln in feiner Verteilung die Vitriolwässer herab, das gesamte *Cu* wird als *CuS* ausgefällt, Ferrisalse werden unter Abscheidung von elementarem Schwefel zu Ferrosalzen reduziert, *Zn* und Al_2O_3 bleiben unverändert in Lösung. Das Wasser mit dem suspendierten *CuS* passiert 3 große Klärkästen von je 100 m^3 Inhalt, wo sich das Sulfid in der Zeit von 1–1½ h so weit absetzt, daß der Verlust in dem abgelassenen klaren Wasser nur 0,2–0,5% des Gesamt-*Cu* beträgt. Der abgesetzte Kupfersulfidschlamm wird durch Filterpressen gedrückt, getrocknet und geröstet Die letztere Operation besteht in einem einfachen Abbrennenlassen, das dank dem in den Schlämmen enthaltenen freien Schwefel glatt vonstatten geht. Das Röstprodukt hält durchschnittlich 55% $CuSO_4$ (wasserfrei), 30% *CuO*, 2% Schwefelkupfer, 1% Al_2O_3, 1% Fe_2O_3 und etwa 10% an $CuSO_4$ gebundenes Wasser. Es wird an Vitriolfabriken verkauft. Aus den entkupferten Wässern läßt sich ev. noch das Zink, doch ausgeschlossen bei Gegenwart von *Fe*, gewinnen.

3. Die Fällung des *Cu* mit Kalkmilch. Diese Methode eignet sich nur für Laugen, welche das *Cu* als Chlorid oder Chlorür enthalten. Das *Cu* scheidet sich entsprechend als Hydroxyd oder Hydroxydul (vielleicht auch als $4\,Cu_2O + H_2O$) ab:

$$CuCl_2 + Ca(OH)_2 = Cu(OH)_2 + CaCl_2; \quad 2\,CuCl + Ca(OH)_2 = 2\,Cu(OH) + CaCl_2.$$

Die Niederschläge sind sehr voluminös und schwer zu verschmelzen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß durch Kalk auch das vorhandene Eisenoxyd mit gefällt wird. Bei der Behandlung von Sulfatlaugen mit Kalk entsteht ein Gemisch von Hydroxyd und Gips, welches sich schwer weiter verarbeiten läßt. Die Fällung mit Kalk hat aus diesen Gründen keine nennenswerte Anwendung gefunden.

4. Die Ausfällung des Kupfers durch den elektrischen Strom. Sie wird bei der nassen *Cu*-Raffination ausführlicher besprochen werden.

5. Die Gewinnung des Kupfers als Vitriol. Die Vitriolgewinnung ist nur anwendbar für Sulfatlaugen und besteht darin, daß man diese Laugen durch Eindampfen auf eine gewisse Konzentration bringt und sie dann einige Tage der Ruhe überläßt. Der Vitriol scheidet sich in Form wasserhaltiger Krystalle aus, während eine *Cu*-ärmere Mutterlauge zurückbleibt. Die Rohlaugen enthalten neben *Cu* stets auch Salze des *Fe*, *Zn*, *Ni*, *Co*, *Sb*, *Mg*, *Na* u. a. Vielfach, nicht immer, unterzieht man daher die Laugen vor der Krystallisation einer Reinigung, um wenigstens das Eisen, Arsen und Antimon in der Hauptsache zu entfernen. Eine vorherige

Abscheidung des Zinks, Nickels und Kobalts gelingt nicht. Die Trennung dieser Metalle erfolgt erst nach der Auskrystallisation des Kupfervitriols. Die Laugen sollen neutral sein, weil nur aus solchen der Vitriol in der schönen tiefblauen Farbe erhalten wird, wie sie der Handel wünscht. Das Eisen soll für die Reinigung als Oxyd vorhanden sein; es läßt sich dann unschwer durch Kalkmilch, Marmor, Kupferoxyd u. dgl. abscheiden. Eisenoxydul muß man vorher oxydieren. Als Oxydationsmittel sucht man in der Technik vielfach Preßluft zu verwenden. Diese Maßnahme kostet viel Geld und Zeit, ohne ihren Zweck richtig zu erfüllen. Die arsensauren Salze, wie $Cu_3(AsO_4)_2 + 4\,H_2O$, $Fe_3(AsO_4)_2 + 8\,H_2O$ u. s. w., sind in neutralen oder gar etwas alkalischen Laugen schwer löslich und fallen als solche aus. Antimonsaure Salze verhalten sich ähnlich. Um das Ende der Fällung festzustellen, genügt eine Probe auf FeO, da As, Sb und Fe_2O_3 vorher abgeschieden werden.

Nach dem *D. R. P.* 200 427 erhält man eine eisenfreie Kupfersulfatlösung auf folgende Weise: Das zerkleinerte Kupfererz wird geröstet und ein Teil des Röstgutes ausgelaugt, um eine gesättigte Eisen-Kupfersulfat-Lauge zu erhalten. Mit dieser wird der andere Teil des Röstgutes gut durchtränkt und nach dem Abtropfen der Lauge der Einwirkung der Atmosphäre überlassen. Dabei wird das $FeSO_4$ zu $Fe_2(SO_4)_3$ oxydiert, welches sich mit dem vorhandenen CuO zu $CuSO_4$ und schwerlöslichem basischen Ferrisulfat umsetzt. Die Operation wird ev. wiederholt, bis sich die entnommenen Proben als eisenfrei erweisen. Die Laugen sollen dann sofort zur Krystallisation gebracht werden können.

Über die Enteisenung von Kupferlaugen in Predazzo berichtet HESSE (l. c.). Die Laugen hielten im Mittel 4% Cu, 0,8–1,1% Fe als $FeSO_4$, 0,03% Fe als $Fe_2(SO_4)_3$ und außerdem $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$ u. s. w. Anfangs wurde das Eisen mit $Ca(OH)_2$, später mit Marmor gefällt, was aber mit Nachteilen verknüpft war, unter welchen als erheblichste große Verluste an Cu und H_2SO_4 sowie die Anreicherung der Laugen mit Gips zu gelten hatten. Der Gips fiel bei dem späteren Eindampfen wieder aus und setzte sich in dicken Krusten am Boden der Bleipfannen fest. Deshalb versuchte man es nach dem Vorbild von O. HOFMANN (Hydrometallurgy of silver, 1907) mit der Fällung durch CuO. Als Fallungsmittel diente das Röstgut von den reichen Konzentraten, die nahezu 25% CuO enthielten. Die Umsetzung erfolgt nach HESSE wie folgt:

1. $4\,CuO + 4\,FeSO_4 + O_2 = 4\,CuSO_4 + 2\,Fe_2O_3$; 2. $3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$.

Im Betrieb stellte sich jedoch heraus, daß der Verbrauch an CuO viel größer ist als der Formel 1 entspricht. Es wird der Fällung immer erst die Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz vorausgehen, wodurch sich der Mehrverbrauch erklärt. Die Enteisenung wird in Bottichen aus Lärchenholz von 3,9 *m* lichter Höhe, 2,5 *m* unterem und 2,2 *m* oberem Durchmesser bei etwa 17 m^3 Inhalt vollzogen. Die Erwärmung erfolgt durch indirekten Dampf. Es werden minutlich 10 m^3 Luft unter einer Pressung von 1 *Atm.* durchgeblasen. Diese Windmenge genügt aber anscheinend noch nicht. Zur besseren Mischung von Lauge und Fällungsmittel ist der Bottich noch mit einem Rührwerk ausgerüstet, das am Boden in sinnreicher Weise (Glockenverschluß) geführt ist. Die Arbeitsweise ist die folgende: Es werden auf einmal etwa 14 m^3 Lauge in den Bottich eingetragen und dann das Fällungsmittel allmählich zugefügt. Der Prozeß gilt als beendet, wenn nur noch 0,08% Fe in Lösung sind. Die Fällung erfolgt nach dem Gegenstromprinzip in 2 Phasen, da es sich gezeigt hat, daß eine zufriedenstellende Enteisenung nur durch einen erheblichen Überschuß des Fällungsmittels erreicht wird. Jede Phase dauert etwa 50^h. Nach Beendigung des Prozesses werden Laugen und Schlamm durch Filtration getrennt; der Schlamm wird nachträglich noch mit verdünnter Schwefelsäure (1,5–2% H_2SO_4) behandelt, um ausgefallene basische Cu-Salze wieder in Lösung zu bringen. Auf die Halde geschafft, enthält er trotzdem noch 1,4–1,6% schwefelsäurelösliches Cu, was einem Verlust von 7–8% Cu entspricht. Die gereinigte Lauge enthält 6% Cu gegen 4% in der Rohlauge. Sie wird in bleiernen Eindampfpfannen auf etwa 12% Cu (=33° *Bé* in der Wärme gemessen) konzentriert und dann zur Krystallisation gebracht. Die Eindampfpfannen waren früher zur Erwärmung der Laugen mit indirektem Dampf meistens mit bleiernen Heizschlangen versehen. Es hatte dies verschiedene Mißstände im Gefolge. Man ist daher vielfach zu einer direkten Heizung der Pfannen durch Abgase u. dgl. übergegangen. Man ordnet die Pfannen gern terrassenförmig an und läßt die Laugen langsam von oben nach unten durchfließen, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist.

Die *konz.* Laugen enthalten – selbst wenn sie einer vorhergehenden Reinigung unterworfen wurden – immer noch geringe Mengen an Fe (in Predazzo 0,12–0,14%), ferner Ni, Zn, Mg u. a. in größeren oder kleineren Mengen. Bei der ersten Krystallisation fällt trotzdem ein fast chemisch reiner Vitriol; ev. erhält man auch bei der zweiten Krystallisation noch ein durchaus brauchbares Produkt; die späteren Fällungen sind aber regelmäßig stark verunreinigt. Durch Umkrystallisation kann man aus diesem Material aber auch wieder einen reinen Vitriol gewinnen. Erklärlicherweise sammeln sich in den Mutterlaugen die Verunreinigungen immer mehr an, während der Cu-Gehalt zurücktritt; für die Krystallisation sind sie nicht mehr geeignet. Wenn die Möglichkeit vorliegt, verwendet man sie zur Extraktion von neuem Erz oder sucht sie sonst noch nutzbar zu machen. In jedem Fall muß man damit rechnen,

von Zeit zu Zeit einen Teil der alten Laugen abzusetzen. Wenn die Laugen nicht nickelhaltig sind, so kann man das noch darin enthaltene *Cu* in einfacher Weise mit *Fe* ausfällen; nickelhaltige Laugen erfordern eine besondere Behandlung.

Die Auskrystallisation erfolgte früher allgemein in ausgebleiten hölzernen Kästen von 6—8 m^3 Inhalt. Die Bleiauskleidung hat den Nachteil, sich beim Eintragen der heißen Laugen auszudehnen und bei der Abkühlung nicht wieder zusammenzuziehen. Es bilden sich so an den Wänden und am Boden Falten und sackartige Ausbuchungen, die rissig werden und den Kasten undicht machen. Man hat daher vielfach nach dem Vorbild O. HOFMANNS (l. c.) die Krystallisierbottiche in Zement oder Mauerwerk hergestellt und mit einer Asphaltauskleidung versehen.

Die Krystalle setzen sich an den Wänden, am Boden und an Bleistreifen ab, die, an Holzleisten befestigt, in die Flüssigkeit eingehängt sind. Unter sonst gleichen Umständen sind die Krystalle an den Wänden und an den Bleistreifen schöner und größer als die vom Boden. Es hängt dies nach O. HOFMANN damit zusammen, daß sich an der Laugenoberfläche infolge Verdunstung andauernd sehr kleine Krystalle bilden, die ständig langsam zu Boden sinken und so die Erzeugung eines minderwertigen Produkts begünstigen. Der Bodenvitriol wird gewöhnlich umkrystallisiert. Um diese teure Operation zu vermeiden, brachte O. HOFMANN in vorsichtiger Weise eine etwa 25 *mm* dicke Schicht von reinem Wasser über der Laugenoberfläche auf. Damit hörte die Bildung der neuen Krystalle auf, und der Bodenvitriol wurde dem andern gleichwertig. Die Auskrystallisation dauert je nach der Jahreszeit 6—10 Tage. Die Mutterlauge wird dann ausgepumpt oder abgehebert, die Krystalle vorsichtig mit einem Holzhammer abgeschlagen und ausgetragen. Um die Arbeiter vor Hautverletzungen durch Mutterlaugen und zurückfallende Krystalle zu schützen, ist es ratsam, das Austragen durch eine mechanische Vorrichtung zu besorgen. Die Krystalle werden in Sieben mit der eigenen Mutterlauge gewaschen, nach dem Abtropfen der Mutterlauge in Zentrifugen getrocknet und verpackt. Über die Kupfervitrioldarstellung in Halsbrücke bei Freiberg i. Sa. s. S. 183.

C. Die Raffination des Kupfers.

Das auf den angegebenen Wegen erhaltene Kupfer ist ausnahmslos durch fremde Beimengungen verunreinigt. Als solche sind besonders *Fe, Zn, Pb, Ni, Co, Mn, Sn, Sb, Bi, As, S, P, O* und die Edelmetalle zu nennen. Diese Beimengungen sind im allgemeinen schädlich; sie verursachen Kaltbruch, Rotbruch, beeinträchtigen die Walzfähigkeit, Gießbarkeit, elektrische Leitfähigkeit, Festigkeit, Duktilität, chemische Widerstandsfähigkeit u. dgl., wenn auch ein geringer Gehalt an manchen dieser Fremdkörper auf gewisse Eigenschaften des Kupfers verbessernd einwirken kann, aber meist nicht, ohne dafür andere Eigenschaften zu schädigen. Über den Einfluß der Fremdkörper auf die Eigenschaften des *Cu* liegen vielfache Untersuchungen vor, so namentlich von HAMPE, STAHL, KELLERMANN, MÜNKER u. a.; gleichwohl bleibt auf diesem Gebiet voch viel zu tun übrig. Das Kupfer legiert sich mit den meisten Metallen, mit vielen in jedem Verhältnis, mit anderen nur in beschränktem Maßstabe. In folgendem sei kurz auf die Einwirkung verschiedener Fremdkörper hingewiesen.

Die elektrische Leitfähigkeit leidet durch jede fremde Beimengung in hohem Grade, mit Ausnahme von Silber. Eisen legiert sich mit Kupfer nur in kleinen Mengen, die nichts schaden. Größere Mengen finden sich in dem Kupfer unregelmäßig verteilt; sie verursachen Rotbruch und Kaltbruch. Zink und Zinn legieren sich in jedem Verhaltnis mit *Cu*; beide vermindern die Dehnbarkeit; *Sn* erhöht gleichzeitig die Festigkeit und Harte (cf. MUNKER, *Metallurgie* **1912**, 185). Nickel wirkt, wenn es in den zulässigen Mengen vorhanden ist, erhohend auf die Festigkeit, ohne Dehnung und Kontraktion zu beeinträchtigen. Die Fähigkeit des Metalls, Gase zu absorbieren, wird durch die Anwesenheit von Nickel begünstigt (STAHL, *Metallurgie* **1912**, 361). Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß beispielsweise ein Raffinat mit einigen Zehntelprozenten *Ni*, aber sonst frei von Fremdkörpern, 22,0—23,0 kg/mm^2 Festigkeit, 39,5—46% Dehnung, 50,5—67,0% Kontraktion aufwies, also den behördlichen Vorschriften in jeder Weise entspricht. Arsen erhoht in zulässigen Mengen (0,1—1,0%) die Dichte, Festigkeit, Schmied- und Walzbarkeit, läßt infolge des eigenen Gegen-

drucks eine Ad- und Absorption von Gasen nicht aufkommen und hebt die schädlichen Wirkungen geringer Mengen *Bi* und anderer Fremdkörper im Kupfer auf. Geringe Mengen Nickel im Arsenraffinat erhöhen noch die Festigkeit. Nach HECKMANN (*Metallurgie* **1909**, 760) ergaben derartige Kupfer beispielsweise 23–23,5 *kg/mm*² Festigkeit, 42–44% Dehnung, 56–58% Kontraktion und eine dauernde Feuerbeständigkeit bei etwa 400°. Dagegen ist der schädliche Einfluß bekannt, den äußerst geringe Mengen *As* auf die elektrische Leitfähigkeit ausüben. Phosphor verursacht nach MÜNKER (l. c.) in Mengen bis 1,0% eine beträchtliche Erhöhung der Zerreißfestigkeit, während Dehnung, Geschmeidigkeit und elektrische Leitfähigkeit sehr sinken; die Härte erhöht sich entsprechend der Festigkeitserhöhung. Nach derselben Quelle steigt mit einem Gehalt an Mangan (Spuren bis 1,5%) die Zerreißfestigkeit und Härte, während die Dehnung nur wenig beeinflußt wird. Schwefel findet sich in Kupfer meistens in Gestalt von Cu_2S. Er verursacht Kaltbruch und beeinträchtigt vor allem die Gießfähigkeit.

Wismut ist nach den Untersuchungen von HAMPE (cf. SCHNABEL, l. c.) als der ärgste Feind des *Cu* anzusehen. Schon unter 0,02% *Bi* tritt Rotbruch und bei 0,05% Kaltbruch ein. Wenige Tausendstelprozent machen das *Cu* für Leitungszwecke untauglich. *Cu* mit Antimon in Mengen bis 0,5% läßt sich nach HAMPE noch zu den feinsten Drähten ausziehen und nach BRAND noch gut auf Tiefwaren verarbeiten. Bei 1% *Sb* zeigt das *Cu* Rotbruch. Geringe Mengen *Sb* erhöhen die Festigkeit in ähnlicher Weise wie *As*, dagegen soll die elektrische Leitfähigkeit in gleicher Weise leiden wie bei *Bi*. Von gleicher Wirkung wie das Metall selbst ist nach SCHNABEL eine Verbindung desselben mit *Cu* und *Ni*, der sog. Kupferglimmer, $6\,Cu_2O, Sb_2O_5 + 8\,NiO, Sb_2O_5$ (HAMPE). Dieses Salz findet sich in gelben Blättchen in manchen Garkupfern.

Blei in geringen Mengen schadet bei Walzraffinat nicht, wird sogar oft zur Erhöhung der Walzfähigkeit zugesetzt. Bei 0,3% tritt Rot- und bei 0,4% Kaltbruch ein. Kohlenstoff wird von Kupfer nicht aufgenommen. Magnesium in geringen Mengen schadet nicht; bei 0,01% erleidet die elektrische Leitfähigkeit noch keine Einbuße. Man benutzt es oft als Desoxydationsmittel; der Guß wird durch einen geringen *Mg*-Zusatz durchaus dicht, das Material wird äußerst duktil und läßt sich, ohne zu reißen, zu den feinsten Blechen auswalzen. Der Sauerstoff ist im Kupfer als Cu_2O vorhanden, das mit dem Metall ein Eutektikum bildet und sich in weitgehendem Maße mit ihm mischen läßt. Cu_2O verringert Festigkeit und Dehnung und macht das *Cu* spröde. Das Kupfer besitzt die Eigenschaft, verschiedene Gase, wie CO, H_2, SO_2, im Schmelzfluß zu absorbieren und beim Erstarren zum Teil wieder auszuscheiden. Dadurch entstehen Hohlräume im Innern des Metalls; es wird porös. Mit Wasserstoff vermag das Metall eine feste Lösung zu bilden.

Die Entfernung der Verunreinigungen erfolgt durch die Raffination. Das früher vielfach übliche Garen und Hammergarmachen des Kupfers im Garherd und Spleißofen ist veraltet und nicht mehr in Anwendung. Eine Ausnahme bildet die Verwendung des Spleißofens zum Reinigen speisiger Kupfersorten für die Kupfervitrioldarstellung in Oker am Harz (s. o. S. 171). Die Raffination kann auf trockenem und auf nassem Wege (Elektrolyse) erfolgen. Der letztere Weg stellt sich wesentlich teurer als der erstere und wird in der Regel nur dann angewendet, wenn es sich um edelmetallhaltiges *Cu* handelt. Die Edelmetalle sind nur auf nassem Wege abzuscheiden; der Gewinn aus ihnen deckt aber meistens reichlich die Kosten des Verfahrens. Ebenfalls schwierig und nicht vollständig sind *As*, *Sb*, *Bi*, *Te*, *Ni* auf trockenem Wege zu entfernen.

I. Die Raffination auf trockenem Wege.

Sie besteht in einer Verbrennung der Fremdkörper zu Oxyden, die sich entweder verflüchtigen (SO_2 u. a.) oder als Silicat, Ferrit, Oxyd ($FeSiO_3$, $NiO \cdot Fe_2O_3$, $NiO \cdot Cu_2O$ u. a.) verschlacken oder Arseniate, Antimoniate, Stannate u. s. w. ($6\,Cu_2O, Sb_2O_5 + 8\,NiO, Sb_2O_5$, den sog. Kupferglimmer, u. a.) bilden. Das wirksame Agens bei der trockenen Raffination ist der Sauerstoff, u. zw. nicht so sehr als solcher, sondern vielmehr in Form des erst während der Raffination gebildeten Cu_2O. Auf diese früher weniger beachtete Tatsache hat zuerst BORCHERS aufmerksam gemacht. Cu_2O löst sich in flüssigem *Cu* in weitgehendem Maße und durchdringt die Schmelze in allen ihren Teilen. Da nun der Sauerstoff — abgesehen von den Edelmetallen — zu allen Fremdkörpern eine größere Verwandtschaft als zum Kupfer besitzt, so wird die hervorragende Rolle des Kupferoxyduls als Sauerstoffüberträger erklärlich. Der Raffinationsprozeß hat seit seiner Einführung keine wesentliche Veränderung erfahren. Erst in den letzten Jahren suchte man Verbesserungen einzuführen, auf die unten noch einzugehen sein wird. Man teilt den ganzen Prozeß in 5 Perioden und unterscheidet 1. das Einschmelzen, 2. das Verblasen, 3. das Braten oder die Kochperiode, 4. das Dichtpolen und 5. das Zähpolen. Wenn man auch von jeher

wußte, daß beim Einschmelzen und Verblasen der größte Teil der Verunreinigungen oxydiert wird, daß das Braten die Zeit der Reaktion zwischen Kupferoxydul und Kupfersulfür ist ($Cu_2S + 2\,Cu_2O = 6\,Cu + SO_2$) u. s. w., so war man sich doch über den speziellen Verlauf des ganzen Prozesses, über die Reihenfolge in der Abscheidung der einzelnen Fremdkörper recht unklar, bis die Arbeiten von W. STAHL (*Metallurgie* **1907**, 761; **1912**, 361) und von WANJUKOFF (ebenda **1909**, 749) auch in dieser Beziehung Wandlung schafften. WANJUKOFF unterzog nach Beobachtung einer ganzen Reihe von Raffinationschargen eine von ihnen einer speziellen Kontrolle in ihrem ganzen Verlauf, indem er in den einzelnen Phasen die jeweilige Zusammensetzung des Kupfers, der fallenden Schlacken und der abziehenden Ofengase sowie die Temperatur im Schmelzraum, das Ausbringen an Metall und Schlacke und den Verbrauch an Brennmaterial feststellte und die Ergebnisse in anschaulicher Weise zu einem Diagramm vereinigte, auf das verwiesen werden muß (*Metallurgie* **1909**, 756).

STAHL macht den Verlauf des Prozesses namentlich von folgenden Umständen abhängig: 1. Art und Mengenverhältnisse der Fremdkörper; 2. die Verbindungsart, in welcher sie auftreten; 3. Art des Flammofens, sauer oder basisch; 4. Größe der Charge; 5. Luftzufuhr und Temperatur im Ofen; 6. Art des Arbeitsverfahrens. In neuerer Zeit hat W. HECKMANN (*Metall und Erz* **22**, 527 [1925]) diese Untersuchungen insofern erweitert, als er die chemischen Untersuchungen durch mechanische Untersuchungen ergänzte.

Er untersuchte den Einfluß des Raffinationsprozesses auf die mechanischen Eigenschaften, indem er mit allen Proben, soweit die Beschaffenheit des Materiales die Herstellung von Probestücken überhaupt zuließ, folgende Prüfungen anstellte: Zerreißprobe, dabei Feststellung von Streckgrenze, Zerreißfestigkeit, Dehnung und Kontraktion, Kerbschlagprobe, Kugeldruckprobe. Dabei ging er im Gegensatz zu den Untersuchungen von STAHL und von WANJUKOFF von einem Kupfer, das aus Altkupfer, Konverterkupfer, Schwarzkupfer, Kupferasche bestand, wobei nahezu die Hälfte Altkupfer und ein weiteres Drittel Konverterkupfer waren, also von einem typischen Altmetall-Kupfer aus. Die Zusammensetzung war folgende: 95,64% *Cu*, 0,99% *O*, 0,15% *S*, 0,27% *As*, 0,46% *Ni*, 0,33% *Pb*, 0,29% *Fe*, 0,95% *Sn* und 0,95 *Zn*.

Wenn im folgenden das Verhalten der einzelnen Elemente kurz charakterisiert wird, so sind zwar die Arbeiten beider Forscher berücksichtigt, im Zweifelsfall aber ist den Angaben STAHLS unbedingt der Vorzug gegeben.

Zink verdampft schon zum größten Teil in der Einschmelzperiode und findet sich als Oxyd im Essenkanal wieder. Der Rest verschlackt später zum Teil mit SiO_2 zu einem basischen Silicat, zum Teil bildet er bei reichlicher Luftzufuhr und Anwesenheit genügender Eisenmengen Zinkferrit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$), zum Teil wird er als Oxyd von der basischen Schlacke aufgenommen. Das Entweichen der *Zn*-Dämpfe ist Veranlassung zu *Ag*-Verlusten. Unter normalen Verhältnissen ist das *Zn* bereits vor dem Braten aus dem Bade entfernt.

Eisen verbrennt schon beim Einschmelzen in reichlichen Mengen und bildet nach Beendigung dieser Periode mit dem Quarzfutter ein leicht schmelzbares (1100 – 1200°) und dünnflüssiges basisches Silicat. Kann das Eisen aus irgend einem Grunde nicht an das Quarzfutter gelangen, so ist eine Silicatbildung natürlich ausgeschlossen, es kann aber bei genügender Luftzufuhr und sehr hoher Temperatur (1400 – 1500°) eine Verschlackung zu Ferrit eintreten. *Pb*-Ferrite sind leichter schmelzbar, treten aber nur in geringen Mengen auf. Die Anwesenheit von Cu_2O in der Schmelze begünstigt die Verbrennung und nachträgliche Verschlackung des *Fe*, mit *Cu*-Silicat setzt es sich zu *Fe*-Silicat und metallischem *Cu* um. Kurz vor Beginn der Kochperiode verlangsamt sich die Oxydation und Verschlackung des *Fe* und ist bei richtiger Durchführung des Raffinationsprozesses am Ende dieser Periode so weit vollzogen, daß nur noch Spuren im Bade vorhanden sind.

Das Kobalt ähnelt in seinem Verhalten sehr dem *Fe*. Es verschlackt wie dieses nach dem Einschmelzen als Silicat und wahrscheinlich auch als Ferrit. Zu Beginn oder doch spätestens zur Zeit des stärksten Kochens ist das *Co* fast völlig abgeschieden.

Zinn wird, wenn es nur in einigen Zehntelprozenten vorhanden ist, schon vor Eintritt des Kochens als SnO_2 oder als Stannat abgeschieden. Die Abscheidung von großen Mengen *Sn* (Bronzen) ist mit Schwierigkeiten verbunden.

Nickel gehört zu den Metallen, die auf trockenem Wege nicht vollständig aus dem *Cu* zu eliminieren sind. Das Mansfelder Raffinat enthält beispielsweise immer noch 0,2 – 0,3% *Ni*. Die Abscheidung des *Ni* ist sehr davon abhängig, ob das Ausgangsmaterial *Fe*, *Co*, *S*, *Sb*, *As* u. s. w. enthält. Ist das Material *Fe*- und *Co*-haltig, so ist während des Einschmelzens eine wesentliche Oxydation (Verschlackung) des *Ni* nicht zu beobachten. Nach dem Einschmelzen und, sobald ein großer Teil des *Fe* und *Co* entfernt sind, steigert sich auch die Verschlackung des *Ni* und wird vor Beginn des Bratens noch intensiver. Im weiteren Verlaufe dieser Periode nimmt die Verschlackung des *Ni* merklich ab und ist in den späteren Perioden dann nicht mehr nachzuweisen, d. h. es verschlacken *Ni* und *Cu*

in gleichem Verhältnis. STAHL führt diese Erscheinung auf ein Eutektikum zurück. Ist das Ausgangsmaterial *Fe*- und *Co*-frei, so beginnt die Oxydation des *Ni* schon mit der Einschmelzperiode und verläuft dann wie oben. Mitunter ist beim Dichtpolen eine nochmalige Abnahme des *Ni*-Gehaltes zu beobachten. Sie beruht auf der größeren Verwandtschaft des *O* zum *Ni* als zum *Cu*. Bei Anwesenheit von *Sb* und auch *As* bilden sich während der Verblaseperiode leicht Kupfernickelantimoniate (Kupferglimmer, $6\,Cu_2O \cdot Sb_2O_5$, $8\,NiO \cdot Sb_2O_5$) und Arseniate, die aus dem Kupferbade nur durch Zusatz basischer Mittel, wie Soda, Kalkstein, Magnesit u. s. w., zu entfernen sind, Mittel, die aber den Quarzherd stark angreifen. STAHL hat nachgewiesen, daß *Ni* entgegen den früheren Annahmen nur zu sehr geringem Teil als Silicat verschlackt (durch Austausch mit *Cu* im *Cu*-Silicat). Bei Anwesenheit von *Fe* entstehen teilweise Ferrite, u. zw. vorwiegend solche von der Zusammensetzung $NiO \cdot Fe_2O_3$ und $2\,NiO \cdot Fe_2O_3$; bei Abwesenheit oder nach der Abscheidung des *Fe* verschlackt sich das *Ni* direkt als *NiO* oder bildet oft auch mit Cu_2O zusammen eine schwer schmelzbare schalige und krustige, graugrüne bis schwarze Masse. Eine solche Schlacke enthielt 58,84% *NiO*, 30,94% Cu_2O und 6,75% *PbO* neben 1,82% SiO_2, 0,32% *FeO* u. s. w. Diese Schlacke ist also zweifelsohne als Nickel-Cupro-Oxydverbindung anzusprechen.

Blei sinkt infolge seiner spezifischen Schwere auf den Boden des Bades. Ist es in reichlicheren Mengen vorhanden, so durchdringt es den Herd und zerstört ihn. Geringe Mengen von *Pb* verdampfen in der Oxydationsperiode. Bei Anwesenheit von mehreren Prozenten *Fe* tritt erst nach Entfernung seiner Hauptmenge eine wesentliche Verschlackung des *Pb* ein, die entsprechend dem sinkenden *Pb*-Gehalt in absteigendem Maße bis zur beginnenden Kochperiode andauert. Später kann nochmals ein merkliches Verdampfen während der Zähpolperiode beobachtet werden.

Bei Abwesenheit von *Fe* setzt eine starke Verbrennung und Verschlackung des Bleies schon beim Einschmelzen ein und hält unter allmählichem Abfall während der Verblaseperiode hindurch an. Das Blei verschlackt vorwiegend als leichtschmelzendes basisches Silicat, dann aber auch als Ferrit, ferner in der zweiten Hälfte des Verblasens als Bleikupferoxyd ($2\,Cu_2O$, *PbO*) und unter Umständen als Antimoniat und Arseniat. Das Verdampfen des *Pb* ist mit *Ag*-Verlusten verbunden. Die Dämpfe schlagen sich zum Teil schon in den Fuchskanälen wieder nieder.

Wismut, der größte Feind des Kupfers, hat noch außerdem den Nachteil, daß es sich auf trockenem Wege so gut wie nicht entfernen läßt.

Arsen, in großen Mengen vorhanden, verdampft in reduzierender Atmosphäre (beim Einschmelzen) als solches und verbrennt erst in den Flugstaubkanälen zu As_2O_3. In oxydierender Atmosphäre (Verblasen) entweicht es als As_2O_3, um später nach dem Entstehen von Cu_2O mit diesem und anderen Oxyden arsensaure Verbindungen einzugehen, unter denen besonders das Nickelcuproarseniat bekannt ist. Der ganze Prozeß der *As*-Verbrennung und Arseniatbildung soll bei normalem Betrieb spätestens vor Eintritt der Rohgare beendet sein. Die Arseniate sind zum Teil sehr beständig und erst in den Polperioden durch Reduktion und Verdampfen aus dem Kupferbade zu entfernen. Ein geringer Prozentsatz (0,02%) verbleibt auch nach dem Polen im *Cu* und ist auf trockenem Wege nur sehr schwer wegzubringen (wiederholte Raffination, Zusatz von entwässerter Soda während des Dichtpolens, von Phosphorkupfer, Siliciumkupfer und anderen Reduktionsmitteln zu Ende des Zähpolens). Nach V. RAUSCHENPLAT (*Metallurgie* **1910**, 151) wird die *As*-Abscheidung nach Entfernung der anderen Verunreinigungen durch Zusatz von kupferoxydreichen Schlacken befördert.

Antimon verhält sich analog dem *As*, läßt sich aber fast vollständig entfernen. Erschwert wird seine Abscheidung durch die Bildung von Nickelcuproantimoniat.

Die Edelmetalle lassen sich auf trockenem Wege nicht von Kupfer trennen. Bei Anwesenheit von *Zn, Pb, As, Sb* u. a. entstehen nicht unwesentliche *Ag*-Verluste durch Verdampfen des Metalls; auch in die Schlacke geht ein Teil des *Ag* in Form von Metall. *Au* verdampft und verschlackt in weit geringerem Maße als *Ag*.

Schwefel ist im Rohkupfer als Cu_2S enthalten, welches mit *Cu* ein Eutektikum bildet und sich gut mit ihm mischt. Ein geringerer Teil wird von dem flüssigen Bade in Form von SO_2 aus den Rauchgasen aufgenommen. Ein Teil des Sulfürs verbrennt schon während des Einschmelzens, aber erst nach der Entfernung des *Fe, Zn, Ni, Co* und anderer Beimengungen setzt eine lebhaftere Oxydation ein. Die Hauptabscheidung erfolgt während der Bratperiode durch die bekannte Umsetzung mit dem inzwischen entstandenen Cu_2O ($2\,Cu_2O + Cu_2S = 6\,Cu + SO_2 - 38\,640$ *Cal.*). Diese Reaktion bezeichnet WANJUKOFF fälschlicherweise als exotherm. Die Umsetzung zwischen Sulfür und Oxydul verläuft quantitativ, wenn das letztere in genügendem Überschuß vorhanden ist. Beispielsweise wurden in rohgaren Kupfern mit 0,7464 bzw. 0,752% *O* nach STAHL (*Metallurgie* **1907**, 761) noch 0,0036 bzw. 0,0024% *S* gefunden. Wurde jedoch die Rohgare auf 0,854–0,870% *O* getrieben, so konnte kein *S* mehr nachgewiesen werden. *S* entweicht, wie wir sahen, als SO_2; ein geringer Teil dieses Gases bleibt in dem Kupferbade gelöst und muß durch das Dichtpolen entfernt werden. Über die Ausführung dieses Prozesses s. weiter unten bei Sauerstoff. Die Polgase rühren das Bad kräftig auf und reißen bei ihrem Entweichen das SO_2 mechanisch mit sich fort. Nach Beendigung der Polperiode soll das *Cu* vollkommen frei von SO_2 sein. Ein sehr geringer Teil des *S* geht als Sulfür in die Schlacke.

Der Sauerstoff wird zum größten Teil dem Rohkupfer in den ersten Perioden des Raffinationsprozesses zugeführt. Schon beim Einschmelzen findet eine Entnahme an *O* aus den Ofengasen statt, wie WANJUKOFF gasanalytisch festgestellt hat. Verschiedene Verunreinigungen verbrennen. Nach dem Einschmelzen beginnt die Bildung von Cu_2O, welches sich zum Teil mit noch vorhandenem metallischem *Fe* zu *FeO* und metallischem *Cu* umsetzt. Auch andere Beimengungen, wie *Co, Ni*, entziehen dem Cu_2O den *O* und verschlacken. Mit Beginn der Verblaseperiode, während derselben und auch noch in dem ersten Teil der Kochperiode steigt der *O*-Gehalt des Bades außerordentlich an. Hierauf erfährt er eine ebenso rapide Abnahme, die aus dem Verbrauch für die Bildung von SO_2 zu erklären ist. Nach Beendigung des Bratens soll das Bad kein Cu_2S, sondern nur noch gelöstes

SO_2 und Cu_2O enthalten. Es setzt jetzt die Periode des Dichtpolens ein. Dieser Prozeß besteht darin, daß man unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln mäßig dicke Stangen (20—30 *cm* Durchmesser) aus frischem Birken-, Erlen- oder Buchenholz in das feuerflüssige Bad eintaucht und längere Zeit darin beläßt. Das Holz wird dabei an dem eingetauchten Ende einer trockenen Destillation unterzogen, deren gasförmige Produkte H_2, CO, CO_2, H_2O-Dampf u. s. w. das Cu_2O zu metallischem *Cu* reduzieren. Die Periode des Dichtpolens währt je nach dem Ofeninhalt und anderen Umständen eine bis mehrere Stunden. Man kontrolliert den Verlauf des Prozesses an der Farbe und Struktur der Löffelprobe. Das Gefüge des Metalles wird im Laufe des Dichtpolens immer dichter, und das *spez. Gew.* nimmt stetig zu (von 8,6 auf 8,85—8,90). Beim Eintritt in die Polperiode zeigt das Kupfer einen würfeligen Bruch von der hochroten Farbe des Cu_2O. Er wird allmählich infolge der Abgabe von *O* heller und stellenweise feinstrahlig. Nach Verlauf von etwa 1 h (bei Öfen normaler Größe) erhält das Gefüge ein grobstrahliges oder stengeliges Gepräge. Die stengelartigen Gebilde oder Strahlen stehen fast immer senkrecht zu der planen Oberfläche der Probe. Parallel zu dieser Fläche, mehr nach der Mitte zu, findet sich nicht selten ein flacher Hohlraum. Dieses Gefüge repräsentiert nach STAHL (l. c.) das Eutektikum mit 3,46% Cu_2O und 96,54% *Cu*. Beim weiteren Polen wird der Bruch faserig und schließlich dicht und körnig. Damit ist das Dichtpolen beendet. Das Kupfer hält bei normalem Betrieb jetzt noch etwa 0,20% Sauerstoff. Alle während des Dichtpolens genommenen Löffelproben zeigen auf der flachen Oberfläche porenartige Öffnungen (Austrittstellen der Gase während des Erstarrens).

Auf das Dichtpolen folgt nach einem ev. vorgehenden Heißmachen des Bades das Zähpolen: Es hat eine weitere Desoxydation zum Zweck. Um dem Luftsauerstoff den Zutritt tunlichst zu wehren, wird das Kupferbad mit groben Holzkohlen abgedeckt. Auch hier läßt sich an Hand der Farbe und der Struktur des Bruches das Fortschreiten des Prozesses beobachten. Die entnommenen Proben werden auf der Bruchfläche immer heller und glänzender, bis sie schließlich einen ganz charakteristischen, seidenartigen Metallglanz auf der Bruchfläche aufweisen und sich, ohne rissig zu werden, schmieden und walzen lassen. Die Periode des Zähpolens währt 15′ bis 1 h. Das Raffinat oder hammergare *Cu* hält noch 0,02—0,04% *O*, neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen, wie *As*, *Ni* u. s. w. Um letztere noch weiter zu entfernen, unterwirft man das *Cu* nicht selten einer zweiten Raffination, d. h. man oxydiert einige Zeit (30—45′) zurück und polt von neuem.

Das *spez. Gew.* des Raffinats beträgt im Mittel 8,2, ist also geringer als dasjenige des garen *Cu*. Das erklärt sich daraus, daß das *Cu* beim Zähpolen Polgase wie *H* und *CO* absorbiert hat. Dadurch wird es porös und blasig. Diese Gase und der Rückhalt an *O* sind für die Verarbeitung auf Messing belanglos. Dagegen liefert solches *Cu* beim Gießen zu Barren und Blöcken undichte Gußstücke, welche für die weitere mechanische Verarbeitung durch Walzen, Hämmern, Ziehen u. s. w. nicht brauchbar sind. Man gibt daher dem sog. Walzraffinat nach dem Zähpolen und vor dem Gießen gewisse Zuschläge, welche diesen Übelstand beseitigen sollen. Früher schlug man für diesen Zweck allgemein einige Zehntelprozent *Pb* zu. Das *Pb* oxydiert sich oder verdampft und reißt die eingeschlossenen Gase mechanisch mit sich fort. Ein geringer Rückhalt von *Pb* beeinträchtigt die die Walzfähigkeit des *Cu* nicht, stört aber bei der Messingfabrikation. Andere Mittel sind Phosphorkupfer, Mangankupfer, Mangansilicid, *Al*, *Mg*, Borsuboxyd (?), *As* u. s. w. Phosphorkupfer bildet mit *O* Phosphate, Mangankupfer wird zu *MnO* oxydiert, welches verschlackt. GLOGER (*Metallurgie* **1906**, 253) benutzte zur Reduktion des Kupferoxyduls Mangansilicid und erzielte damit sehr gute Erfolge ($4\,Cu_2O + Mn_2Si = 2\,MnO \cdot SiO_2 + 8\,Cu$). HÜSER (*Metallurgie* **1913**, 479) setzte einem Elektrolytkupfer mit 0,0237% *O* 0,1% *Mg* in Form von *MgCu* (20% *Mg*) zu und erhielt bei verschiedenen Schmelzen Raffinate mit 0,013 bzw. 0,024 bzw. 0,039% *Mg*. Der geringe Rückhalt von 0,013% *Mg* beeinträchtigte die elektrische Leitfähigkeit noch nicht; bei 0,024% war sie aber schon merklich geringer als im Ausgangsmaterial. Die sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Walzfähigkeit u. a., hatten keine Verschlechterung erfahren. Das *D. R. P.* 245 197 (*AEG*) verwendet Borsuboxyd zur Desoxydation. Ein Borsuboxyd existiert nicht. Es handelt sich, nach der Patentbeschreibung zu schließen, um ein Gemisch von elementarem Bor und Magnesiumborat od. dgl., welches aus B_2O_3 und metallischem *Mg* hergestellt wurde. Dieser Zusatz soll die kompliziertesten Güsse ermöglichen und sogar das Polen ersetzen können. Nach STAHL (Inaugural-Dissertation Tübingen 1886) nimmt *Cu* mit wenig *As* keine Polgase auf; es bildet also *As* ebenfalls ein Mittel zur Verhütung des Undichtwerdens von Kupfergüssen. Im allgemeinen erfüllen diese und andere Mittel jedenfalls ihren Zweck für eine bestimmte Verwendung des Raffinats ganz gut, aber immer wird man darauf bedacht sein müssen, den Zusatz nicht größer zu machen, als theoretisch notwendig ist, weil ein merklicher Rückhalt des Zusatzes im Raffinat ausnahmslos von Schaden ist.

Die nachfolgende Tabelle von STAHL (*Metallurgie* **9**, 362, 12) veranschaulicht die Entfernung bzw. Verschlackung der Beimengungen des Kupfers im Kupferraffinierbetrieb: Die Verunreinigungen sind umgerechnet und bezogen auf 100% Kupfer.

	Rohkupfer	Kupfer			
		nach dem Einschmelzen	nach beendetem Oxydieren	nach dem Dichtpolen	nach dem beendeten Zähpolen
Cu	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Ag	0,009	0,010	0,012	0,012	0,011
Pb	1,250	0,270	0,110	0,150	0,140
Ni	0,820	0,350	0,340	0,320	0,340
As	0,043	0,041	0,040	0,040	0,040
O	0,341	0,318	1,087	0,359	0,073

Die Veränderung der Sauerstoffgehalte des Kupfers während der Raffination veranschaulicht die nachfolgende von STAHL aufgestellte Tabelle:

Rohgares Kupfer . . . . . 0,613 – 1,280% O		Dichtgepoltes Kupfer . . . 0,039 – 0,233% O	
Stengliges Kupfer . . . . . 0,339 – 0,393% „		Zähgepoltes Kupfer . . . . 0,029 – 0,051% „	
Faseriges Kupfer . . . . . 0,272 – 0,292% „			

Die Dichte des Kupfers nimmt bis Ende der Dichtpolperiode zu, von da aber bis zum Schlusse der Zähpolperiode ab. Das stenglige Kupfer ist das Eutektikum Kupferoxydul-Kupfer mit 96,5 – 96,6% *Cu* und 3,4 – 3,5% Cu_2O und einem *spez. Gew.* von im Mittel 8,7312.

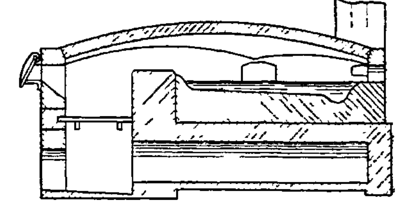
Da HECKMANN (*Metall u. Erz* 22, 527 [1925]) bei seinen metallographischen Untersuchungen deutlich das Auftreten der Mischungslücke zwischen Kupfer und Kupferoxydul bei Sauerstoffgehalten oberhalb 0,80 – 0,85% feststellen konnte, so folgert er daraus, daß beim Kupferraffinieren im Flammofen ein längeres Überblasen, sobald die Sauerstoffkonzentration im Bade den oben angegebenen Wert erreicht hat, nicht mehr zu weiterer Anreicherung von Kupferoxydul im Bade – von der obersten Badschicht ist abzusehen – führen kann. Es erfolgt von diesem Zeitpunkt an eine Trennung in 2 Schichten, und die weiterhin aufgeblasene Oxydationsluft kann lediglich zur Verschlackung der obersten Badschichten sowie zur Weiteroxydation der abgeschiedenen Kupferoxydulschicht dienen.

Es kann sich also für den praktischen Betrieb nur darum handeln, in Fällen, wo das Rohkupfer durch erhebliche Beimengungen fremder Elemente stark verunreinigt war, nach Sättigung des Bades mit Kupferoxydul genügend Zeit zur Auswirkung dieses Sauerstoffüberträgers und zur Abscheidung der durch ihn oxydierten Fremdbestandteile zu lassen. In den Fällen, wo die Verunreinigungen schon von vornherein nur gering sind, wird ihre Oxydation und Entfernung besonders bei langsamem Einschmelzen bereits bei der Erreichung der Sättigungsgrenze für Kupferoxydul, also etwa mit Eintritt der Rohgare, spätestens erfolgt sein, soweit sie überhaupt zu erreichen ist. In vielen Fällen dürfte dieser Zustand sogar noch früher, frühestens jedoch natürlich nach Beendigung der Bratperiode, eintreten.

Die Raffinierschlacke ist je nach der Zusammensetzung des Rohkupfers und dem Stadium des Raffinierprozesses, welchem sie entstammt, in Aussehen und Beschaffenheit sehr verschieden, so daß sich typische Analysenbeispiele schwer beibringen lassen. Sie besteht in einem Gemenge von Silicaten, Ferriten, Oxydgemischen, Antimoniaten, Arseniaten, Stannaten, Phosphaten u. s. w. Sie ist sehr kupferreich (bis 70% *Cu* und darüber) und wird entweder früheren Betrieben wieder zugeschlagen oder auch für sich aufgearbeitet. Dasselbe gilt für die Flugstaube.

Die Ausführung des Raffinierprozesses erfolgt grundsätzlich in Flammöfen, u. zw. sind vielfach noch die alten Einrichtungen beibehalten worden, wie man sie schon bei der Einführung des Prozesses angewendet hat. Auf den amerikanischen Hüttenwerken sind in den letzten Jahren ziemliche Änderungen im Ofenbau zu verzeichnen, Änderungen, die sich hauptsächlich durch Massenproduktion notwendig gemacht hatten und durch Sparsamkeitsrücksichten diktiert wurden. Diese Änderungen finden aber auch allmählich in Deutschland Eingang. So ist die Raffinierhütte der Norddeutschen Affinerie vollständig nach amerikanischem Muster mit den modernsten Öfen, Apparaten und Einrichtungen ausgestattet.

Der alte Raffinierofen ist schematisch in der Abb. 94 dargestellt. Er besteht aus Feuerung, Feuerbrücke, Heizkammer und Fuchs. An den Fuchs schließt sich gewöhnlich ein kurzer Kanal und daran ein Schornstein an. Der Fuchs wird gern als Bogen ausgeführt, da diese Bauweise eine gute Verankerung gestattet und wenig Zugverlust im Gefolge hat. An beiden Seiten der Feuerbrücke ist je eine Öffnung zur Einführung der Oxydationsluft vorgesehen. Bei Verarbeitung sehr unreiner Kupfer sind diese Öffnungen als Düsen ausgebildet. Die Sohle des Herdes ist in Quarzsand, dem oft bis 20% feuerfester Ton oder Schlacke beigemengt wird, eingebrannt. Stellenweise hat man es auch mit einer Ausmauerung in Silicastein versucht. Da der Herd das Bestreben hat, metallisches *Cu* in großer Menge aufzusaugen, so muß er vor der eigentlichen Inbetriebsetzung mit reinem *Cu* gut durchtränkt werden, um späteren Verunreinigungen im Raffinat vorzubeugen. Ein Herd



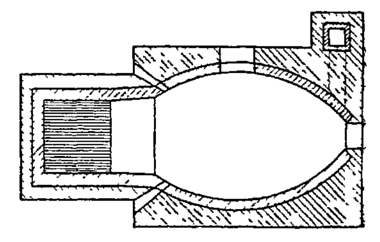
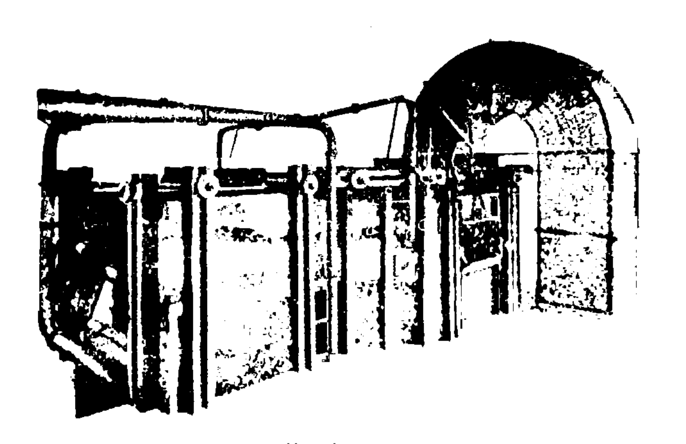


Abb. 94. Alter Raffinierofen.

mittlerer Größe nimmt 6–8 *t Cu* auf. Der Einsatz beträgt auf den europäischen Hütten 6–20 *t*, im Mittel 15 *t*; daneben trifft man auch nicht selten kleinere Öfen mit 1–2 *t* Fassungskraft, die sich Walzwerke, Gießereien u. s. w. für die Raffination ihrer eigenen Abfälle u. dgl. eingerichtet haben.

Die Heizung erfolgt entweder durch unmittelbare Rostfeuerung oder auch durch Gas- und Halbgasfeuerung. Die Rostfeuerung betreibt man jetzt vorzugsweise mit Unterwind. Man hat dabei neben der leicht zu regulierenden Verbrennung den Vorteil, daß im Ofen stets ein gewisser Überdruck herrscht, welcher das Eindringen der kalten Außenluft verhindert. Gleichzeitig wird ein starker Essenzug entbehrlich. Gasfeuerung eignet sich nur für größere Öfen mit kontinuierlichem Betrieb. Sie gestattet die Verwendung minderwertigen Brennmaterials. Im übrigen gibt es sehr viele Werke, die gewisse Bedenken gegen die Verwendung von Gasheizung haben. Die Abb. 95 stellt einen modernen Ofen mit Halbgasfeuerung System KRUPP in der Ansicht, im Längsschnitt und Grundriß, Abb. 96 einen Ofen mit Plan- und Treppenrostfeuerung System HUMBOLDT dar. Die ganz unverhältnismäßig gesteigerte Produktion gab schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Nordamerika Veranlassung, an die Einführung größerer Ofentypen heranzugehen. Man verdoppelte und vervierfachte den Fassungsraum, um schließlich Öfen mit 100, 150 und 250 *t* Inhalt zu erbauen. Aber auch damit scheint die Höchstgrenze noch nicht erreicht zu sein (cf. NIELSEN, Die Kupferraffination in den Vereinigten Staaten, *Metallurgie* **1915**, 439). Die Vergrößerung erstreckt sich hauptsächlich auf die Länge und Tiefe des Herdes, während die Breite annähernd dieselbe bleibt. Ein Ofen der U. S. METAL REFINING CO. in Chrome von 225 *t* Inhalt hat eine Länge von 15,3 *m* bei 5,6 *m* Breite und einer Badtiefe von 76 *cm*. Das Verhältnis von Rostfläche zu Herdoberfläche gibt NIELSEN (l. c.) mit 1 : 1,65 an. Es werden also selbst diese großen Öfen wenigstens teilweise noch mit direkter Rostfeuerung betrieben. Auf alle Fälle erhält nach derselben Quelle jeder Ofen seine eigene Feuerung. Gegen die Verwendung von Zentralgeneratorenanlagen bestehen erhebliche Bedenken, weil die Eigenart des Raffinierprozesses sich nicht mit einem gleichmäßigen und dadurch erst wirtschaftlichen Generatorenbetrieb vereinbaren läßt. Im Gegensatz dazu tritt STECK (Neuere Ofentypen u. s. w., *Metallurgie* **1913**, 929) warm für die Regenerativfeuerung – aller-



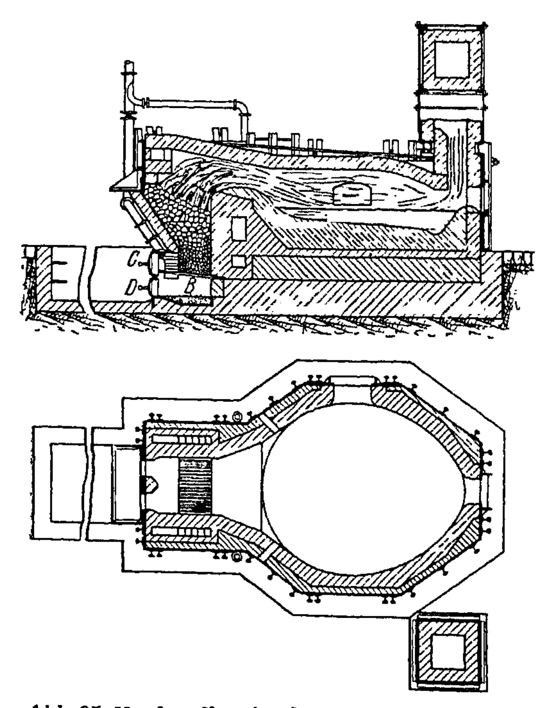


Abb 95. Kupferraffinierofen mit Halbgasfeuerung von FRIEDR. KRUPP A.-G. GRUSONWERK.

dings in Anwendung auf einen speziellen (kippbaren) Ofentyp — ein. Nach STECK arbeitet der Regenerativofen gegenüber der Rostfeuerung weit ökonomischer, die Feuerung läßt sich leicht regulieren, man kann je nach Bedarf oxydierende und reduzierende Flamme und unter Verwendung jedes Brennstoffs die erforderliche Temperatur erzeugen.

Mit der Frage „Feuerungen und Brennstoffe für Kupferraffinieröfen" beschäftigt sich H. RICHARZ der Firma FRIEDR. KRUPP A. G., GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau, in einem Vortrage vor der GESELLSCHAFT DEUTSCHER METALLHÜTTEN- UND BERGLEUTE 1922, veröffentlicht in vollem Umfange in H. I der Wärmetechnischen Mitteilungen der genannten Gesellschaft, im Auszuge in *Metall u. Erz* 20, 25 [1923]. Nach ihm hat eine gute Feuerung für Kupferraffinieröfen möglichst allen folgenden Bedingungen zu genügen:

1. Die Flammentemperatur soll bis zu etwa 1500° gesteigert werden können. 2. Die Feuerung muß beim Einschmelzen viel Wärmeeinheiten, nachher weniger Wärmeeinheiten, aber hohe Temperaturen im Ofen erzeugen können. 3. Der Ofen muß beim Verblasen große Mengen Abgase abführen können, 4 Feuerung samt Ofen und Zubehör sollen keine zu große Wärmekapazität haben, um ihre Temperaturen ohne große Verluste schnell ändern, z. B. beim Braten schwefelreichen Einsatzes, und mehrstündige Pausen ohne große Wärmeverluste tragen zu können. 5. Die Feuerung soll ein mehrstündiges Warmhalten des Ofens ohne Aufgeben frischer Kohlen gestatten, z. B. vom Ende des Zähpolens bis Ende des Ausgießens, da Schwelgase schwefelreich sind, eine Forderung, die bei Verwendung von entschwefeltem Gas und bei Öl fortfällt. 6. Die Feuerung soll ein leichtes Einstellen der Flamme auf oxydierenden oder reduzierenden Charakter gestatten. 7. Die Feuerung soll möglichst 24h ohne Abschlacken betrieben werden können, da jede Stunde Abschlackpause bei hochgeheiztem Ofen den Verlust von etwa 3h Zeit und den Brennstoff für 2 Heizstunden bedeutet. 8. Anlagekosten, Platzbedarf und Brennstoffaufwand sollen niedrig sein.

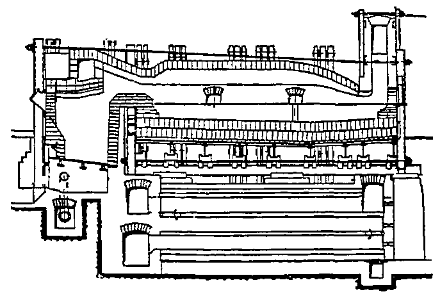


Abb. 96. Kupferraffinierofen der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk.

In seinen weiteren Ausführungen behandelt RICHARZ dann, von diesen Forderungen ausgehend, den Ofen mit Planrostfeuerung, den Ofen mit normaler Halbgasfeuerung ohne Rekuperator, mit und ohne Abhitzeverwertung, den PONSARD-Ofen mit unmittelbar angebautem Generator und unter dem Ofen liegendem Rekuperator, den Regenerativofen, gebaut als Vier- oder Zweikammerofen, den Ofen mit Naturgasbeheizung und schließlich den Ofen mit Ölfeuerung. RICHARZ bringt dann im zweiten Teile seines Vortrages die von ihm aufgestellten Wärmebilanzen dieser Öfen, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Auf den amerikanischen Hütten macht man in gleicher Weise wie beim Erzschmelzen die Abhitze zur Dampferzeugung nutzbar (NIELSEN, l. c.). Die Dampfkessel (moderne BABCOCK- und WILCOX-Kessel) werden gewöhnlich über den Öfen, ausnahmsweise — wenn die Beschickung durch das Ofengewölbe erfolgt — hinter ihnen oder seitlich aufgestellt. Ohne mit den Kohlen sparen zu müssen, erreicht man auf diese Weise eine vorzügliche Brennstoffausnutzung.

Die bedeutende Vergrößerung der Ofendimensionen hatte zunächst eine ebenso große Erschwerung des Einbrennens des Quarzherdes zur Folge. Außerdem traten an den Seiten und Wangen des Herdes, wo die Cu_2O-reiche Schlacke spült, starke Korrosionen durch Verschlacken auf, die zum mindesten kostspielige Reparaturen und Zeitverluste notwendig machten, bei mehrtägiger Chargendauer (bei *As*-reichen Geschicken sind Chargen von 5 Tagen nicht selten) aber sogar die Gefahr eines Ofendurchbruchs mit allen seinen übeln Folgen naherückten. Aus diesem Grunde sah man sich genötigt, auf ein anderes Material zur Herstellung der Seitenwände bedacht zu sein und fand ein solches in Magnesitsteinen, die natürlich gegen Cu_2O widerstandsfähig waren. Zwischen dem sauren Herd und den basischen Seitenwänden wurde als neutrale Zone eine Schicht Chromsteine eingefügt. Die Einrichtung bewährte sich gut. Es ist zu verstehen, daß man auf halbem Wege nicht stehen blieb. Die Schwierigkeit, einen so großen Herd gut einzubrennen, und der Umstand, daß zur Entfernung und Entschlackung ein saurer Herd nicht unbedingt notwendig ist, führten dazu, daß man den ganzen Herd aus Magnesitsteinen herstellte und schließlich auch für das Gewölbe ein basisches Material (Chromstein) anwendete. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß der basische Ofen heute schon allgemein eingeführt ist; vielmehr gehen über die Frage der Verwendung von basischen Herden die Ansichten noch sehr auseinander. Während für den basischen Ofen

auf der einen Seite als besondere Vorzüge größere Haltbarkeit, Verminderung der Durchbruchsgefahr, geringere Schlackenbildung, die Möglichkeit der wirtschaftlichen Verarbeitung stark blei- und zinkhaltiger Produkte u. a. in Anspruch genommen werden, bestreitet man diese Vorzüge auf der anderen Seite mit dem Hinweis auf den hohen Preis der Magnesitsteine und damit, daß durch das Emporkommen eines einzigen Steines der ganze Herd gefährdet, die Durchbruchsgefahr also keineswegs vermindert sei. Es ist aber zu erwarten, daß der basische Ofen immer mehr Eingang findet.

Die Form des heutigen amerikanischen Herdes geht aus der Abb. 97 hervor. Die Herdsohle ist als umgekehrtes Tonnengewölbe mit gekühlten Widerlagern aus Eisen ausgebildet. Der Herd ruht auf einer eisernen Platte, die ihrerseits auf Betonsäulen gelagert ist.

Das Eintragen der Beschickung erfolgt bei pulverförmigem Material durch Öffnungen im Gewölbe (MANSFELD, CALUMET AND HECLA MINING CO.), bei stück-

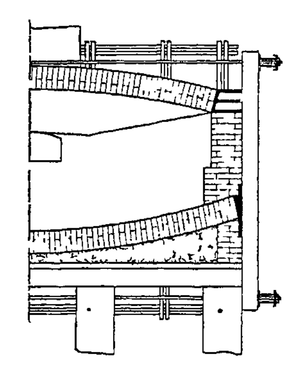


Abb. 97. Herdkonstruktion eines großen amerikanischen Raffinierofens

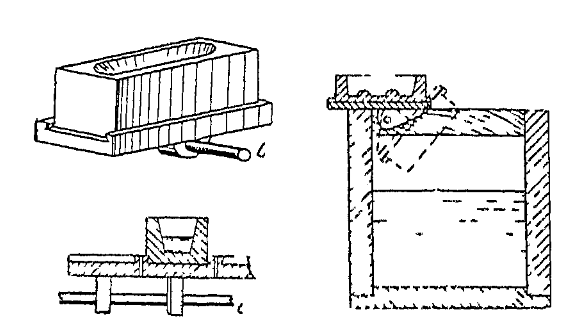


Abb. 98 Formen zum Gießen von Kupferbarren. Rechts Gußform über der Wassergrube nach SCHNABLI.

förmigem Material an der Seite durch Chargieröffnungen. Man schützt in diesem Fall die Herdsohle durch Auflegen alter Bretter. Bei den großen amerikanischen Öfen ist eine scharfe Trennung zwischen Chargierseite und Gießseite durchgeführt. Die Öfen sind mit mechanischen Ladevorrichtungen versehen, die meist an Laufkränen aufgehängt sind, um die Hüttensohle für andere Zwecke frei zu behalten. Auf einigen Werken zieht man es vor, das Kupfer in feuerflüssigem Zustande in den Raffinierofen einzutragen, oft unter Zwischenschaltung von Kupolöfen.

Die Zuführung des Windes erfolgt bei großen Öfen vielfach nicht mehr durch Düsen, die den Wind auf das Metallbad aufblasen, sondern durch eiserne Rohre, die für den betreffenden Zweck zur entsprechenden Zeit in das Metallbad hineingetaucht werden. Auf diese Weise kann man eine wesentlich stärkere Oxydation der Fremdkörper erzielen. Gleichzeitig wird dadurch erreicht, daß man dem Metallbade eine größere Tiefe geben und in dem gleichen Ofen mit den gleichen Außenmaßen einen wesentlich größeren Badinhalt der Raffination unterwerfen kann.

Das Austragen des Raffinats erfolgt bei kleineren Öfen (20 *t*) durch Ausschöpfen mit Kellen, die durch einen Anstrich von Lehm oder Kalk geschützt sind. Man gießt das Kupfer aus diesen Kellen direkt in die entsprechenden Formen, oder man füllt besser das Kupfer in größere Gießpfannen, die dann, auf einer Schienenbahn laufend, den Gießformen zugeführt werden. Man wendet dieses Verfahren namentlich dann an, wenn Anoden oder größere Gußstücke zu gießen sind. Die Gußformen sind aus Gußeisen oder Kupfer gefertigt. Beim Gießen auf eine eiserne Unterlage wird der Guß an der Berührungsstelle oft porös und undicht. Der Grund dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Man hilft sich vielfach damit, daß man vorerst eine dünne Schicht Kupfer und nach deren Erkalten bis auf Rotglut erst den eigentlichen Guß aufbringt. Kupfer auf Kupfer zeigt diese Erscheinung nicht.

Zum Gießen der kleinen Barren wendet man daher grundsätzlich kupferne Formen an (Abb. 98). Diese sind über einer mit Wasser gefüllten Grube umkippbar an eisernen Stangen *C* aufmontiert. Vor dem jeweiligen Guß werden sie häufig mit einer dünnen Schicht von Knochenmehl, Graphit in Öl u. a. überstrichen. Nachdem die Barren erstarrt und einigermaßen abgekühlt sind, werden sie durch Umkippen der Formen in die Wassergrube gestürzt und später von Hand oder durch eine mechanische Vorrichtung wieder herausgefördert und zum Lager geführt. Die Kupferblöcke werden mit Einbuchtungen oder Nuten versehen, um sie später leichter zerteilen zu können. Abb. 99 zeigt die in Deutschland und in England gebräuchliche Form der Barren. Die kupfernen Gußformen stellen sich die Raffinierhütten mit Hilfe einer Presse selbst dar. Edelmetallhaltiges Kupfer, welches nachträglich noch elektrolysiert werden soll, gießt man in Anodenform. Da es hier auf einen mehr oder minder dichten Guß weniger ankommt, so verwendet man eiserne Gußformen, vereinzelt jedoch auch wie bei der MANSFELD A. G. kupferne Gußformen. Diese bestehen entweder aus zusammengestellten Rahmen, die auf einer dicken Platte ruhen, oder man gießt stehend in geschlossenen Kokillen. Die durch Wasserbrausen genügend abgekühlten Platten werden mittels einer Hebemaschine in der gleichen Anzahl, wie sie in den elektrolytischen Bädern einmontiert sind, auf einem fahrbaren Gestell abgesetzt und nach dem Elektrolysierhaus gebracht. Das Gießen nimmt bei Öfen mittlerer Größe (15 *t*) 2h und länger in Anspruch. Die Austragsöffnung bzw. der Sumpf des Herdes liegt ganz nahe dem Fuchs, so daß die in den Ofen eintretende Außenluft nur wenig mit dem Kupferbad

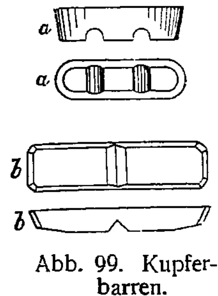


Abb. 99. Kupferbarren.
a Deutsche Form.
b Englische Form.

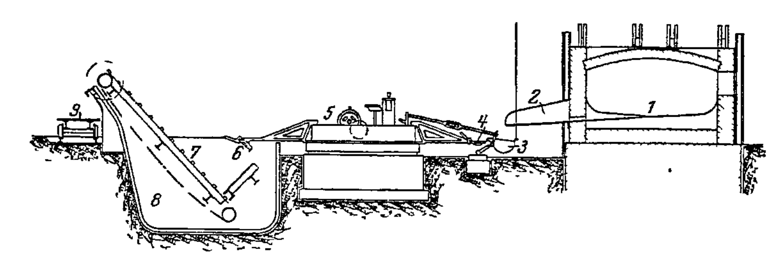


Abb. 100. 50-*t*-Kupferraffinierofen mit Wire-bars-Gießmaschine von FRIEDR. KRUPP A. G. GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.
1 Raffinierofen; *2* Abstichrinne; *3* Gießpfanne; *4* Wire-bars-Form (Füllung); *5* Gießmaschine; *6* Wire-bars-Form (entleert); *7* Wassergrube; *8* Elevator; *9* Transportwagen für Wire-bars.

in Berührung kommt. Trotzdem ist es bei der verhältnismäßig langen Gießdauer nicht ganz zu vermeiden, daß sich das Kupfer wieder zurückoxydiert. Man muß sich daher auch während des Gießens durch zeitweilig entnommene Proben über die Qualität des Kupfers auf dem laufenden erhalten. Ist der Cu_2O-Gehalt zu sehr gewachsen, so wird das Bad einem nochmaligen Zähpolen unterworfen.

Das Abstechen kann nicht in der allgemein üblichen Weise durch ein Stichloch erfolgen. Es ist erforderlich, daß man den Strom des ausfließenden Kupfers jederzeit beliebig regulieren, bzw. ganz abstellen kann, damit man je nach Bedarf kleinere oder größere Mengen zum Vergießen in Formen dem Ofen entnehmen kann. Dies ist bei einem Stichloch wegen des Druckes des schweren darüber und dahinter stehenden Metallbades nicht möglich. Das Abstechen ist nur möglich durch eine Gasse, deren Tiefe sich verändern läßt. Unter der abnehmbaren eisernen Schlackenplatte wird symmetrisch zur Ofenachse ein Spalt freigelassen, der bis zum Herdtiefsten heruntergeht Dieser Spalt wird mit Gestübbe ausgestampft, das durch einzelne schmale Streifen aus Eisenblech, die wie Falltore an der Vorderplatte beweglich sind, festgehalten wird. Beim Ablassen des Ofeninhaltes wird zuerst der oberste Blechstreifen herausgezogen, in das Gestübbe eine mehr oder weniger breite Gasse eingeschnitten; dann der zweite Streifen entfernt u. s. w. Soll das Ausfließen unterbrochen werden, so braucht der Schmelzer nur einen kleinen Damm von Gestübbe aufzuwerfen und etwas festzustampfen; denn dieser hat jetzt nur einem geringen hydrostatischen Druck zu widerstehen. Die Blechstreifen können auch durch ein einziges Stück Blech ersetzt werden, das als Falltor durch Seil- und Rollenübertragung mittels einer Schraubenspindel beliebig gehoben und gesenkt werden kann.

Schließlich hat man die Flammöfen für das Kupferraffinieren kippbar, ähnlich den kippbaren SIEMENS-MARTIN-Öfen, gebaut

Bei größeren Öfen verbietet sich das Auskellen von Hand durch den dafür erforderlichen großen Zeitaufwand von selbst. Hier wird das Kupfer entweder in einen großen Löffel, der an einer beweglichen Vorrichtung aufgehängt ist, abgestochen und aus diesem in die einzelnen Formen gefüllt, oder man hat – bei sehr großen Öfen – besondere Gießmaschinen angeordnet. Die gebräuchlichste ist die Maschine von WALKER in ihren verschiedenen Abarten. Sie besteht aus einer drehbaren vertikalen Achse, an welcher mittels eiserner Arme ein breiter Ring befestigt ist, auf dem die Formen auswechselbar ruhen. Unter dem Abstich ist eine größere Gießpfanne aufgestellt, welche mit einer Kipp- und Hebevorrichtung ausgestattet ist. Durch die Drehung der vertikalen Achse werden die Formen langsam an der Gießpfanne vorbeigeführt und dabei gefüllt. Die Mengen des aus dem Ofen zufließenden und des aus der Pfanne abfließenden Kupfers halten sich im Gleichgewicht. Nach der Beendigung des Abstichs wird die Pfanne durch Heben und Kippen vollends entleert. Die Abb. 100 zeigt einen 50-*t*-Kupferraffinierofen mit einer Gießmaschine für Wire-bars, Drahtbarren, wie sie für die Zwecke des Walzens und Ziehens benötigt werden, von FRIEDR. KRUPP A. G. GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.

Eine andere Gießmaschine ist … konstruiert. Bei dieser sind die Gußformen auf einem endlosen Band (eiserne Kette) a… an der Gießpfanne vorbeigezogen wird. Diese Einrichtung soll den Raum vor … usnutzen.

Die Einrichtung einer grof… taffinierhütte ist in Abb. 101 (NIELSEN, l. c.) schematisch wiedergegeben. Die … in einer Reihe hintereinander parallel zur langen Hallenachse. Je 2 Öfen stehen … n Feuerungen ziemlich nahe beieinander; bis zum nächsten Ofen aber muß dann ein größerer Raum zur Einführung der langen Polstangen freigelassen werden. Die eine Seite der Halle ist ausschließlich für Zwecke des Gießens bestimmt, während auf … Chargieren, die Zufuhr von Kohlen und Reparaturmaterial u. s. w. vorgenommen wi… ngen an diesen Materialien gelagert sind. Die Dampfkessel stehen bei vorliegen… den Öfen. Die Bewegung von Kohle … olgt tunlichst mec… tbändern. Die Hüttenwerke sind in mu… len Einrichtungen und Neuerungen ausgerüstet, die auf eine Verbilligung … ten sind. Gleichwohl dürfte sich ein Nachahmen derselben für deutsche Verhä… em Maße empfehlen, da sich solche Einrichtungen nur für Massenproduktion als zweckentsprechend erweisen und bezahlt machen. Nachahmenswert auch für unsere beschränkten Verhältnisse ist sicher die Anordnung von Dampfkesseln hinter den Raffinieröfen, auch wenn diese nicht in dauerndem Betrieb gehalten werden. Es ist dann eine Hilfsfeuerung vorzusehen.

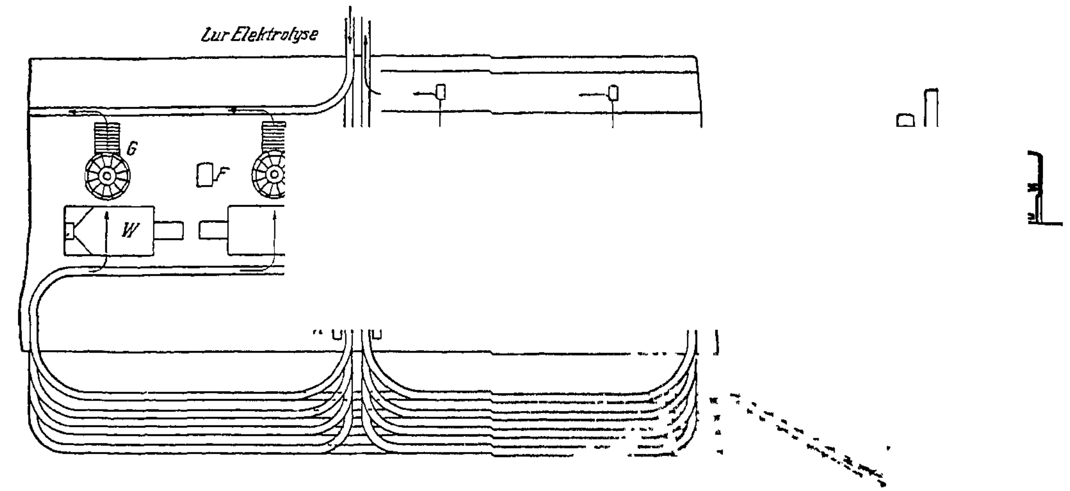


Abb. 101. Moderne Raffinierhütte. *A* Anodenofen; *G* Gießmaschine; *D* Dampfmaschine; *K* Kohlenkasten; *W* Wire-bars-Ofen.

Zum Schluß dieses Abschnitts noch einige Worte über Verbesserungen des Raffinierprozesses in chemischer Hinsicht. Wie wir oben gesehen haben, spielt die Hauptrolle bei der Verbrennung der Verunreinigungen das Kupferoxydul. BORCHERS hat nun mit Recht auf die Unzweckmäßigkeit des Verfahrens aufmerksam gemacht, sich diese Verbindung im Ofen aus bereits gefertigtem Kupfer unter großen Kosten und Metallverlusten erst herzustellen, zum großen Teil in minderwertige Schlacke überzuführen und die verbliebenen Reste wieder mit großer Mühe zu zerstören. Ein Oxydgemisch von Kupfer und Eisen, wie es im laufenden Betrieb als Zwischenprodukt fällt oder doch leicht ohne große Kosten (Rösten von Kupferstein) zu erhalten ist, wird dieselben Dienste wie Cu_2O verrichten.

Auf Veranlassung von BORCHERS hat v. RAUSCHENPLAT (*Metallurgie* 7, 151 [1910]) Versuche ausgeführt, Kupfer dadurch zu raffinieren, daß er es im Gegenstromprinzip durch eine Reihe von elektrisch geheizten Öfen, die mit Kupferferrit – Schmelztemperatur 1450–1500° – beschickt sind, hindurchgehen ließ. Diese Versuche haben einen gewissen Erfolg ergeben; sie sind aber nicht zum Abschluß gebracht worden.

Ein Vorschlag anderer Art stammt von STECK (*Metallurgie* 1913, 929). STECK will das Kupfer verblasen und hat dazu einen kippbaren Raffinierofen konstruiert. Um ein Eintreten des Kupfers an den Düsen zu verhindern, ist der Ofen mit Regenerativfeuerung versehen. Versuche ähnlicher Art hat SCHWIETZKE (*Metallurgie* 1906, 695) bereits Jahre vorher im Aachener Institut für Hüttenkunde vorgenommen. SCHWIETZKE verblies eine aus Kugelmühlkrätzen erschmolzene Rohlegierung mit den mittleren Gehalten von 76–68% *Cu*, 7–11% *Sn*, 7–8% *Pb*, 4–6% *Zn*, 0,2–0,6% *Fe* und 0,1–0,2% *Sb* im sauren Konverter. Zur Aufrechterhaltung der Temperatur (1350°) wurde der Konverter mit Gas und sauerstoffreicher Luft (26,5–34,5 *Vol.-% O*) geheizt. Nach nur 11' langem Blasen hatte die Legierung folgende Zusammensetzung: 96,44% *Cu*, 3,11% *Sn*, 0,44% *Pb*, 0,04% *Zn*. *Fe* und *Sb* sind nicht mehr vorhanden. Der Kupferverlust durch Verschlackung betrug 2,2%. Die Verblaseschlacken

hielten 14—16% *Pb*, 9—11% *Sn*, 2,2—5% *Cu*. Hier brach SCHWIETZKE leider die Versuche ab, da ihm die Qualität der Legierung genügte. Es liegt aber kein Grund zu der Annahme vor, durch längeres Verblasen nicht auch die noch vorhandenen Fremdkörper (*Sn*, *Pb*) und andere, wie *S*, *As*, *Bi*, *P* u. s. w., auf diese Weise quantitativ entfernen zu können, vorausgesetzt natürlich, daß dabei nicht auch das *Cu* selbst in zu hohem Maße mit oxydiert oder gar verschlackt wird. Zu obiger Folgerung berechtigen auch Berichte von KELLER (Trans. of the Americ. Inst. of Mining Eng. Febr. **1898**), GIBB (ebenda **33**, 653ff.), MATHEWSON (Bimontly Bull. Am. Inst. Min. Eng. June **1907**), die alle darin übereinstimmen, daß die Elimination von *Sb*, *As*, *Bi* u. s. w. beim Konverterprozeß leichter gelingt als im Flammofen. Das angedeutete Verfahren hätte also in einem Konvertieren zu bestehen, bei welchem der Konverterinhalt durch besondere Heizvorrichtungen auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Die Auskleidung ist basisch zu wählen, zur Verschlackung des Bleies sind Zuschläge an SiO_2 zu machen.

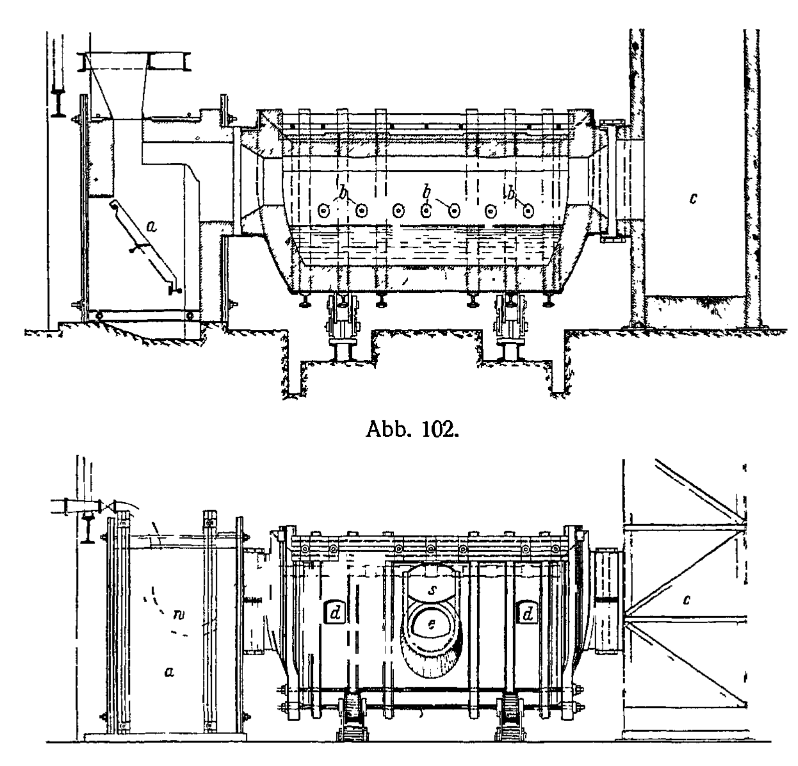


Abb. 102.

Abb. 103.

Abb. 102 und 103. Kupferraffinierofen in Hoboken von MASCHMEYER in Schnitt und Ansicht.

In neuester Zeit ist von diesem Gesichtspunkte ausgehend der Plan gefaßt worden, bei Kupfersorten, die reich an schwer zu oxydierenden Metallen sind, eine Vorraffination in besonderen Öfen vorzunehmen. Diese stellen nach Art der Konvertoren gebaute drehbare Flammöfen dar und sind mit besonderen fest eingebauten Preßluftdüsen ausgestattet, die während der Oxydationsperiode durch entsprechende Drehung des Ofens unter den tiefsten Punkt des Bades zu liegen kommen, wodurch die Preßluft durch das Bad hindurch gedrückt wird. Derartige Öfen hat MASCHMEYER in Hoboken zuerst gebaut. Die Abb. 102 und 103 lassen die Bauart dieser Öfen deutlich erkennen.

Abb. 102 zeigt einen Schnitt des Kupferraffinierofens von MASCHMEYER in Hoboken *a* ist die Rostfeuerung; *b* die Düsen, bei normaler Stellung über dem Metallbad liegend; *c* die Abführung der Feuergase zum Schornstein; das Blasen erfolgt in der Weise, daß der Ofen so weit gekippt wird, daß die Düsen *b* in das Kupferbad so tief wie möglich eintauchen. Die Ausgußschnauze liegt etwas tiefer als die Abzugsöffnung für die Verblasegase und ist daher im Schnitte nicht zu sehen.

Abb. 103 zeigt die Ansicht des Ofens in der Stellung, in der das Ausgießen des Kupfers beginnen soll. Der Verschlußschieber *s* der Ausgußöffnung *e*, der beim Schmelzen und Verblasen geschlossen ist, ist geöffnet. *a* ist die Rostfeuerung; die Düsen sind hier nicht sichtbar, sondern nur die Windzuführungsrohre *w* zu ihnen; *c* ist die Abführung der Feuergase zum Schornstein; Verblasegase gehen mit Heizgasen zusammen durch ein Sackfilter zur Esse; *e* ist die Ausgußöffnung mit Schnauze und Verschluß *s*, die während des Schmelzens und Blasens höher liegen, die aber jetzt

gesenkt sind durch eine entsprechende Drehung des Konverters, um ausgießen zu konnen. Der Schieber *s* ist gezogen zur Freilegung der Ausgußöffnung.

Die Öfen zu Hoboken waren für einen Einsatz von etwa 15 *t* Kupfer gebaut. Sie haben sich in der Praxis so gut bewährt, daß man jetzt diese Öfen wesentlich — angeblich auf 150 *t* Einsatz — vergrößert hat.

Von diesen Öfen ausgehend, hat MASCHMEYER (*D. R. P.* 413 680) einen langgestreckten kippbaren Herdschmelzofen (Abb. 104) mit kreisförmigem Querschnitt bei dem die Feuerung an einem und der Gasabzug am entgegengesetzten Ende liegt, in die Praxis eingeführt, der folgende Besonderheiten besitzt.

Der Ofen hat die Gestalt eines liegenden abgestumpften Kegels, dessen Basis der Feuerseite zugekehrt ist, so daß der Ofenraum sich nach der Fuchsseite verengt. Dadurch befindet sich die größte Badtiefe an der Feuerung, während sie nach dem Fuchse zu abnimmt, wodurch es moglich ist, dem Ofen eine größere Langsausdehnung gegenuber Öfen mit Zylinderform zu geben und

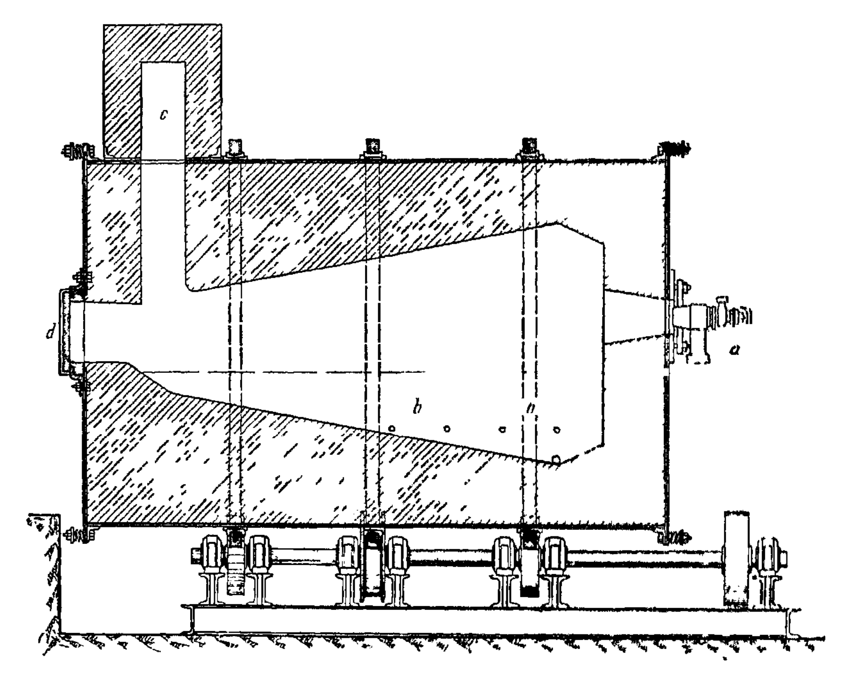


Abb. 104. Kippbarer Herdschmelzofen von MASCHMEYER, *D. R. P.* 413 680.
a Ölbrenner zur Beheizung des Ofens; *b* Düsenreihe in zur Mittellinie paralleler Ebene, sie kann auch in einer die Mittelachse schneidenden Ebene angeordnet sein; *c* Fuchs zur Abführung der Abgase nach der Esse; *d* Arbeitstür. Die Ausgußschnauze ist im Längsschnitt nicht zu sehen, da sie etwas unterhalb der obersten Linie der Trommel liegt.

gleichzeitig eine genügend gleichmäßige Beheizung des ganzen Ofenraumes zu erzielen. Am Eintritt der Flamme wird ihr durch die Form des Ofens der nötige Raum für die Entwicklung gegeben, wobei die notige große Menge an Schmelzgut vorhanden ist, um die entwickelte Wärme aufzunehmen, während dann in dem Maße, wie die Heizgase ihre Wärme abgeben, der Ofenraum sich verjüngt und die Schmelzgutmenge abnimmt. Hierdurch wird eine möglichst weitgehende Ausnutzung der erzeugten Warme erzielt. Daneben ermoglicht die konische Form des Ofens von der Abzugseite aus die Beobachtung sowohl des Mauerwerks in seiner ganzen Ausdehnung als auch der Charge in jeder Phase des Prozesses. Durch Verlegung des Abzuges in die kleine Stirnseite ist der Ofen um 360^0 drehbar geworden. Auch bei dieser konischen Ofenform dienen bei der Verwendung als Raffinierofen langsseit eingebaute Düsen zur Einführung der Oxydationsluft unter das Bad. Die Öfen haben sich in der Praxis bisher gut bewährt.

II. Die Gewinnung des Kupfers mit Hilfe der Elektrizität. Elektrolytische Raffination.

Daß man das *Cu* mittels des elektrischen Stromes als Metall aus seinen Lösungen ausfällen kann, war schon seit dem Jahre 1800 (NICHOLSONS Journal of natural philosophy 1800) bekannt. BESQUEREL beschäftigt sich seit 1835 eifrig mit der Zugutemachung von silberhaltigen Kupfer- und Bleierzen unter Zuhilfenahme des

galvanischen Stromes. Diese Versuche mußten zunächst an der Unmöglichkeit scheitern, den galvanischen Strom billig und in großen Mengen zu erzeugen. Erst mit der Erfindung der Dynamomaschine durch SIEMENS (1867) war der Weg für die Verwendung der Elektrizität freigegeben. Der erste, der den Maschinenstrom in Benutzung nahm, war wohl der Engländer ELKINGTON. Nach eigenem Verfahren (*E. P.* 2838 [1865] und 3120 [1869]; *A. P.* 100131 (1870]) erbaute er eine elektrolytische Schwarzkupferraffinerie, deren Einrichtungen und Anordnungen in vielen Beziehungen noch heute als Vorbild und Muster gelten können. Auch in Deutschland fand das Verfahren bald Eingang. In Hamburg (NORDDEUTSCHE AFFINERIE), Mansfeld, Oker, Brixlegg u. a. wurden Anfang der Siebzigerjahre des vorigen Jahrhunderts Anlagen für die elektrolytische Kupferraffination geschaffen. Ihren Haupttriumph aber hat die Elektrizität in Nordamerika gefeiert. Bei der Betrachtung des Verfahrens selbst unterscheiden wir zweckmäßig zwischen einer Elektrolyse mit löslichen Anoden und einer solchen mit unlöslichen Anoden.

Elektrolyse mit löslichen Anoden.

Ursprünglich glaubte man, ziemlich unreines Rohkupfer, ja selbst Schwarzkupfer, Kupferrohstein oder Kupfererz als Anodenmaterial bei der elektrolytischen Raffination verwenden zu können. Jahrzehntelange Erfahrung ließ aber erkennen, daß dies unrationell ist, und daß der Prozeß dann am wirtschaftlichsten durchgeführt werden kann, wenn man das Kupfer auf hüttenmännischem Wege soweit reinigt wie möglich, ehe man Anoden daraus formt, welche man der elektrolytischen Raffination unterwirft.

Die elektrolytische Gewinnung von Kupfer aus geeigneten Kupfererzen ist zwar in den letzten 15 Jahren energisch in Angriff genommen und in großen Anlagen betriebsmäßig eingeführt worden, sie beschränkt sich aber darauf, das Kupfer aus dem Erz auszulaugen und aus den so hergestellten gereinigten Kupferlösungen Elektrolytkupfer unter Verwendung unlöslicher Anoden kathodisch niederzuschlagen.

Auf die Anwendung von Erzen und Rohstein als Anode sei an dieser Stelle nur hingewiesen. Ein Verfahren für die direkte Verarbeitung von Erzen ist von SIEMENS & HALSKE (*D. R. P.* 42243) in Vorschlag gebracht worden, die Rohsteinelektrolyse ist mit dem Namen MARCHESE verknüpft. Beide Verfahren versagten vollständig. Der Mißerfolg von MARCHESE war hauptsächlich in der Verwendung eines sehr unreinen Steines begründet. Die Bäder der MARCHESEschen Versuchsanlage zu Stolberg bei Achen wurden mit einem Rohstein beschickt, der nur 15–16% *Cu* neben 14% *Pb*, 41–42% *Fe*, 25% *S* und 0,05% *Ag* enthielt (COHEN, *Ztschr. Elektrochem.* **1894**, 50). In Erkenntnis dieser Tatsache unternahm GÜNTHER es auf Anraten von BORCHERS, Versuche mit reinem Kupferfeinstein als Anode auszuführen. Das ausgearbeitete Verfahren (*D. R. P.* 160046) ist in Mansfeld in einer größeren Versuchsanlage auf seine Brauchbarkeit ausprobiert worden.

Die Anlage, die für eine Produktion von 600 *t* jährlich vorgesehen war, wurde, nachdem sie 2 Jahre in Betrieb gewesen war, 1908 außer Betrieb gestellt. GÜNTHER ging bei diesem Versuche von einem Steine mit 78,2% *Cu*, 0,47% *Ag*, 0,38% *Pb*, 0,48% *Fe*, 0,10% *Mn*, 0,27% *Zn*, 0,35% *Ni*, 0,06% *Co*, 0,08% *As*, 19,67% *S*. aus. Die Ergebnisse des Versuchsbetriebes drängten zu der Überzeugung, daß die Spurstein-Elektrolyse gegenüber der Schwarzkupferelektrolyse keinen Vorteil bietet. Zwar vermeidet sie die Abröstung des Spursteins, welche mit Metallverlusten und mit der Entbindung großer Mengen von SO_2 verbunden ist, auch kann ein gewisser Prozentsatz des *S* als solcher gewonnen werden, dafür machen sich die Metallverluste bei der Röstung der Rückstände geltend. Die Elektrolyse muß bei hoher Temperatur und verhältnismäßig hoher Spannung mit niederen Stromdichten betrieben werden, 3 Momente, die den Prozeß wesentlich verteuern. Es fallen reichliche Mengen Anodenschlämme, deren Aufarbeitung zudem noch schwierig und zeitraubend ist, was Metall- und Zinsverluste zur Folge hat.

Hoch vorgereinigtes Hüttenkupfer als lösliche Anode. Dieses Verfahren, die elektrolytische Kupferraffination, ist in sehr großem Maßstabe namentlich in den Vereinigten Staaten in Anwendung, wo die Hauptmenge des erzeugten Kupfers als Elektrolytkupfer in den Handel gebracht wird. Die elektrolytische Raffination ist aber für Kupfersorten, die Edelmetalle, *Bi*, *As*, *Ni* u. s. w., enthalten, unentbehrlich, da diese Metalle auf trockenem Wege nicht oder nicht vollständig zu entfernen sind.

Die elektrolytische Kupferraffination beruht auf folgender Anordnung: Das Rohkupfer, das 98–99% Kupfer enthält, dient in einem elektrolytischen Bade als

Anode; der Elektrolyt besteht aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung; die Kathode ist reinstes Kupfer in Blechform. Unter der Wirkung des elektrischen Stromes löst sich die Anode auf, während sich gleichzeitig bei normalem Betriebe nur metallisches Kupfer in reinem Zustande an der Kathode abscheidet.

Die Möglichkeit, den elektrischen Strom für die Raffination von Schwarzkupfer zu benutzen, das Kupfer von seinen Verunreinigungen zu befreien, beruht darauf, daß an der Anode immer das Metall mit der größeren Lösungstension, bei dessen chemischer Bindung die größten Energiemengen (Bildungswärme, elektromotorische Kraft) frei werden, vor dem Metall mit geringerer Lösungstension u. s. w. in Lösung geht und, umgekehrt, an der Kathode immer das Metall, dessen Entionisierung den geringsten Energieaufwand erfordert, zuerst entladen und metallisch abgeschieden wird. Man bezeichnet das Metall mit der größeren Lösungstension u. s. w. als elektropositiver oder unedler, während dasjenige mit geringerer Lösungstension als elektronegativer oder edler gilt. Der abnehmenden Bildungswärme nach können die hier in Frage stehenden Metalle in folgender Reihenfolge – Spannungreihe – angeordnet werden: *Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, As, Bi, Sb, H, Cu, Hg, Ag Au* Es werden also vor dem Kupfer zunächst *Mn, Zn, Cd* an der Anode in Lösung gehen, später folgen *Ni, As, Sb* u. s. w. Sie werden aber nicht an der Kathode niedergeschlagen, solange genügend *Cu*- und vor allem auch *H*-Ionen vorhanden sind, solange also die Lösung stark sauer ist Daraus erklärt es sich auch, daß die Edelmetalle in den Anodenschlamm gehen und nicht gelöst werden; sind aber *Ag* und *Au* einmal in Lösung gegangen, so werden sie vor dem *Cu* ausgefällt und gehen auch mit in den *Cu*-Niederschlag.

Zahlenmäßig findet die Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe ihren Ausdruck in der Folge der Potentialsprünge dieser Metalle gegenüber ihren Lösungen. Auf das Potential einer Wasserstoffelektrode in einer Lösung von $^1/_1$ n *H*-Konzentration gleich Null bezogen, betragen diese Potentialsprünge (H. WOHLWILL in Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. I, S. 375) für

$Zn/{}^1/_1$ n-$ZnSO_4$	– 0,801 *V*	$As/AsCl_3$	+ 0,29 *V*
$Fe/{}^1/_2$ n-FSO_4	– 0,66 „	$Bi/Bi_2(SO_4)_3$	+ 0,35 „
$Ni/{}^1/_1$ n-$NiSO_4$	– 0,45 „	$Sb/SbCl_3$	+ 0,47 „
$Pb/{}^1/_1$ n-$Pb(NO_3)_2$	– 0,162 „	$Cu/{}^1/_1$ n-$CuSO_4$	+ 0,308 „
$H_2/{}^1/_1$ n-H_2SO_4	± 0 „	$Ag/{}^1/_1$ n-$AgNO_3$	+ 0,771 „

In dieser Zusammenstellung bezeichnet das Vorzeichen den Ladezustand des Metalles gegenüber der Lösung, die ihrerseits demgemäß die entgegengesetzte Ladung annimmt.

Die Abscheidungspotentiale von Arsen und Wismut stehen demjenigen des Kupfers also sehr nahe, es folgen Antimon und Nickel. Die vier Fremdmetalle scheiden sich dann auch leicht in Spuren mit dem Kupfer ab, wenn man ihre Konzentration in der Lösung nicht ständig niedrig hält.

Den Einfluß der fremden Metalle im Anodenkupfer hat KILIANI in einer sorgfältig durchgeführten Arbeit geprüft und darüber in der *Berg-Hütten Ztg.* 1885, 249 berichtet. Die Angaben KILIANIS können — abgesehen von wenigen Ausnahmen — noch heute als maßgebend betrachtet werden.

KILIANI bezieht seine Angaben auf eine Stromdichte von 20 A/m^2, 150 *g* $CuSO_4/l$ = etwa 3,75% *Cu* und 5% H_2SO_4. Wir arbeiten heute mit weit höhern Stromdichten und meist auch höheren Säurekonzentrationen.

Kupferoxydul geht zunächst in den Schlamm, löst sich jedoch allmählich in der Säure des Elektrolyten, diesen an Säure ärmer machend und an Kupfer anreichernd. Schwefelkupfer geht als Kupfersulfür in den Schlamm.

Silber, Gold, Platin gehen, solange sie nicht in sehr bedeutenden Mengen vorhanden sind und der Elektrolyt den normalen Kupfer- und Säuregehalt besitzt, in den Schlamm. Ist indes die Lauge neutral geworden, so geht das Silber in Lösung und wird dementsprechend auch an der Kathode wieder niedergeschlagen.

Wismut und Wismutoxyd gehen teils sofort als basisches Oxydsalz in den Schlamm, teils gehen sie zunächst in Lösung und scheiden sich dann im Laufe der Zeit als basische Salze wieder aus.

Zinn geht zunächst in Lösung, wird aber im Laufe der Zeit als basisches Salz ausgeschieden. Ist die Anode reich an Zinn, so bleibt es größtenteils als basisches Sulfat an der Anode sitzen. Auf den Kupferniederschlag selbst übt das in Lösung befindliche Zinn eine sehr günstige Wirkung aus; das Kupfer fallt ohne Knospenbildung und sehr geschmeidig aus. Auch wird die Spannung im Bade durch einen größeren Gehalt der Anode an Zinn sehr merklich herabgedrückt.

Arsen geht in saurer wie neutraler Lösung als arsenige Säure in Lösung und sodann, wenn die Lauge gesättigt ist, auch in den Schlamm. Das als Arsensäure an Kupferoxydul oder andere Oxyde gebundene Arsen geht in neutraler Lösung vollständig in den Schlamm; in saurer Lösung wird es allmählich sekundär als Arsensäure in die Lösung übergeführt. In neutraler Lösung wird der Kupferniederschlag arsenhaltig, in saurer nur dann, wenn sie verhältnismäßig arm an Kupfer geworden ist.

Antimon geht in saurem und in neutralem Elektrolyten teils in die Lösung, aus welcher es wieder ausfällt, teils bleibt es gleich als basisches Sulfat an der Anode. Das Antimon geht, selbst wenn die Lauge damit gesättigt ist und sich in der Flüssigkeit schon basisches Salz ausscheidet, nicht in den Niederschlag über, solange die Lauge hinsichtlich des Kupfer- und Säuregehaltes noch annähernd

der Normalzusammensetzung entspricht, höchstens kann sich auf der Kathode etwas basisches Salz mechanisch ablagern. Ist die Lauge annähernd oder ganz neutral geworden, so wird neben Kupfer noch Antimon niedergeschlagen, und der Niederschlag selbst erscheint fahl und spröde, oft durch lange nadelförmige Auswüchse charakterisiert. Auch in dem Falle, daß die Lauge bedeutend kupferärmer geworden ist, vermag selbst der normale Säuregehalt im Elektrolyten nicht zu verhindern, daß Antimon mitgefällt wird.

Blei wird durch den elektrischen Strom noch vor dem Kupfer angegriffen und geht als unlösliches Sulfat in den Schlamm, nur spurenweise bleibt es in Lösung, ohne an der Kathode gefällt zu werden.

Eisen, Zink, Nickel, Kobalt werden vor dem Kupfer gelöst, machen also das Bad an Kupfer ärmer. Das Eisen geht bei niederen Stromdichten immer als Oxydulsalz in Lösung.

Zu diesen Angaben von KILIANI ist noch folgendes auf Grund weiterer Untersuchungen u. s. w. hinzuzufügen. Man hat festgestellt (*Ztschr. f. Elektrochem.* 14, 25, [1908]), daß mit steigender Eisenmenge im Elektrolyten in der Zeiteinheit weniger Kupfer abgeschieden wird. Es bildet sich nämlich durch anodische Oxydation Eisenoxydsulfat, das bereits an der Kathode abgeschiedenes Kupfer wieder löst.

$$2\,FeSO_4 + O + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O, \quad Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$

Enthält die Anode viel Nickel, so geht eine erhebliche Menge Nickel als Nickeloxydul in den Schlamm, während das Metall in den Elektrolyten geht.

Das günstige Verhalten des Zinns auf die Eigenschaften des Kathodenkupfers erklärt man sich dadurch, daß das Zinn auf Kupferarseniat einwirkt und dieses zu Arsenit reduziert, mit dem es eine unlösliche Verbindung bildet. Die praktische Ausnutzung dieser Beobachtung hat sich als zu kostspielig erwiesen. Die seltenen Elemente Selen und Tellur gehen bei der Elektrolyse vollständig in den Schlamm. Die Verbindungen Cu_2S, Cu_2Se, Cu_2Te werden weder elektrolytisch noch chemisch angegriffen. Arsen in metallischem Zustande geht als $As_2(SO_4)_3$ in Lösung, das durch Hydrolyse in arsenige Säure übergeht, welche nur wenig löslich ist und daher im Anodenschlamm verbleibt.

$$As_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2SO_4$$

CHING YU WEN (*Met. and Chem. Eng.* 9, 318 [1911]) fand, daß sich ohne Zusätze zum Elektrolyten sehr viel Arsen und Antimon im Kathodenkupfer abscheidet und daß sich Auswüchse an der Kathode bilden, wenn auch nur 1,5% *As* im Elektrolyten vorhanden sind. Bei Temperaturen von 50–60° und wenigstens 6% *As* im Elektrolyten wirkt nach seiner Angabe letzteres selbst als Mittel, welches die Auswüchse an der Kathode verhindert und die Aufnahme von *As* und anderem herunterdrückt. Bei 40° müssen mindestens 8% *As* vorhanden sein, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Über eine praktische Ausnutzung dieser Beobachtungen ist nichts bekannt geworden.

Weiter fand CHING YU WEN, daß Zusätze von geringen Mengen von HCl, Na_2SO_4, $AlCl_3$ und $NaCl$ zum Elektrolyten den Niederschlag von Arsen und Antimon an der Kathode und damit dort die Bildung von baumartigen Gebilden verhindern. Von diesen anorganischen Zusätzen ist Kochsalz am meisten wirksam. Organische Zusätze wie Gelatine und Tannin – nicht aber Pepton – wirken ebenfalls günstig auf die Erzeugung guter Niederschläge. Ein Zusatz von 0,0 % *Cl* in Form von Kochsalz und 0,01–0,02% Gelatine wirkt auch in den obenerwähnten Fällen günstig auf die Beschaffenheit des Kupferniederschlages ein.

Nach ihrem Verhalten kann man die auftretenden Unreinigkeiten in vier Gruppen scheiden:

1. Solche Metalle, die anodisch vollständig unangegriffen bleiben und daher in den Anodenschlamm gehen: *Au*, *Ag*, *Pt*, Platinmetalle, *Se*, *Te*.

2. Solche Metalle, die zwar angegriffen werden, aber ausschließlich oder vorwiegend unlösliche Verbindungen im Elektrolyten bilden und daher als Oxyde oder Sulfate in den Anodenschlamm gehen: *Pb*, *Sb*, *Sn*, *Bi*.

3. Solche Metalle, die zum Teil in Form unlöslicher Verbindungen in den Anodenschlamm gehen, zum Teil gelöst werden, sich aber auch mit dem Kupfer abscheiden können: *As*, *Ni*.

4. Solche Metalle, die vollständig in Lösung gehen, aber an der Kathode nicht niedergeschlagen werden: *Zn*, *Fe*.

Vergleicht man diese Gruppen mit der oben angegebenen Tabelle der Potentialsprünge, so erkennt man ohne weiteres, daß das Verhalten der verschiedenen Verunreinigungen durch ihre Stellung in dieser Reihe gegeben ist. Die Metalle *Zn* und *Fe* stehen auf der negativen Seite und benötigen für die Abscheidung eine hohe elektromotorische Kraft, die größer ist als die für das *Cu* nötige. Am entgegengesetzten Ende stehen die Edelmetalle, die für die Lösung eine hohe elektromotorische Kraft, die größer ist als die für das *Cu* erforderliche, benötigen. Die übrigen Metalle – Gruppe 2 und 3 – stehen bezüglich ihres elektromotorischen Verhaltens dem *Cu* nahe, und dementsprechend ist ihre Trennung vom *Cu* durch die Elektrolyse nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen möglich.

Der gewaschene und getrocknete Anodenschschlamm kann enthalten: *Pt*, *Au*, *Ag*, Ag_2S, Cu_2O, Cu_2S, $CuCl$, basische Sulfate des *Bi*, *Sn*, *Sb*, Sb_2O_5, $Cu_3(AsO_3)_2$, arsensaure und antimonsaure Metalle, $PbSO_4$, schlackenartige Bestandteile, bestehend aus den Silicaten des *Fe*, *Ca* u. dgl., und schließlich metallisches *Cu* in Staubform. Auf die Bildung von Kupferstaub bei der Elektrolyse hat zuerst der Direktor der Hamburger Affinerie E. WOHLWILL aufmerksam gemacht. Der Staub entsteht auch bei der Benutzung von Elektrolytkupfer als Anode.

WOHLWILL beobachtete: 1. daß die Menge des gebildeten Anodenstaubes vorzugsweise von der Stromdichte abhängt; je kleiner die Stromdichte, um so größer die Menge des Abfalls in gleicher Zeit; 2. daß bei gleicher Stromdichte die Menge des Abfalls mit dem Säuregehalt des Elektrolyten wächst; 3. daß unter sonst gleichen Bedingungen der Stromdichte und des Säuregehaltes die Menge des Abfalls um so kleiner ist, je länger die ununterbrochene Einwirkung des Stromes gedauert hat.

WOHLWILL führt die Erscheinung auf eine Zwischenbildung von Cu_2SO_4 zurück, das sich an der Anode ständig wieder zersetzt ($Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$).

An der Anode wird also neben dem Cuprisalz Cuprosalz gebildet. $Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot}$. Der Vorgang $2\,Cu^{\cdot} \rightleftharpoons Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ ist umkehrbar; seine Gleichgewichtskonstante K ist eine sehr kleine Größe, woraus folgt, daß sich nicht größere Mengen von $Cu^{\cdot}$-Ionen in Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen bilden können, wenn nicht das Cuprosulfat durch Reaktionen wieder zerstört wird. Infolge der vorhandenen großen Mengen von $Cu^{\cdot\cdot}$ an der Anode verliert also diese mehr Kupfer als nach dem FARADAYschen Gesetze der Bildung von zweiwertigen Ionen entspricht, da sich der Menge der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen entsprechende Mengen $Cu^{\cdot}$-Ionen bilden. Das neben dem Cuprisulfat gebildete Cuprosulfat zerfällt in der Nahe der Anode in Cuprisulfat und metallisches Kupfer, das als fein verteilter Staub in den Anodenschlamm geht. Seine Menge ist jedoch gering und wird zu 0,1 – 0,2% des aufgelösten Anodengewichtes angegeben. Bei der Verwendung von $CuCl_2$-Lösung als Elektrolyten konnte die Erscheinung nicht beobachtet werden. Der Staub löst sich wieder in dem sauren Elektrolyten auf und reichert das Bad unter Säureverbrauch an Cu an.

Die Vorgänge an der Kathode sind im wesentlichen von der Zusammensetzung des Elektrolyten, von der Stromdichte, Temperatur u. a. abhängig. Im allgemeinen gilt als Regel, daß bei der normalen Säure- und Kupferkonzentration des Elektrolyten fremde Beimengungen in den kathodischen Niederschlag nur eintreten können, wenn ihre Konzentration das zulässige geringe Maß überschreitet.

Analoge Vorgänge wie an der Anode finden (FÖRSTER und SEIDEL, *Ztschr. Elektrochem.* **1896/97**, 479) auch an der Kathode statt. Neben der Hauptreaktion, $Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu$, findet noch eine Nebenreaktion, $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$, statt. Es findet also ebenfalls eine Bildung von $Cu^{\cdot}$-Ionen bzw. von Cuprosalz statt, die durch den Vorgang $Cu^{\cdot} + \ominus = Cu$ beseitigt wird, so daß die Abscheidung des Kupfers annähernd dem FARADAYschen Gesetze entspricht. Bei niederen Stromdichten aber wird an der Kathode aus *konz.* Sulfatlösungen das Cuprisulfat nicht vollständig entladen, sondern es werden Cupro-Ionen erzeugt, während mit steigender Stromdichte immer mehr Cupri-Ionen vollständig entladen werden und immer weniger Cupro-Ionen erzeugt werden, ohne daß der letztere Vorgang auch bei hohen Stromdichten völlig aufhört. Die Neigung der Cupri-Ionen der Sulfatlösung, in Cupro-Ionen überzugehen, steigt sehr erheblich mit der Temperatur. Bei niedrigen Stromdichten findet aber dann weiter die Reaktion $2\,Cu_2SO_4 + O_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,H_2O + 4\,CuSO_4$ statt, so daß in diesem Falle weniger Cu kathodisch erhalten wird, als nach dem FARADAYschen Gesetze zu erwar en wäre, und es reichert sich infolge dieser Reaktion gleichzeitig der Kupfergehalt des Elektrolyten bei gleichzeitigem Verbrauch von Schwefelsäure an. Es muß infolgedessen die verbrauchte Schwefelsäure ersetzt und der Überschuß an Cu im Elektrolyten in einer besonderen Arbeit entfernt werden. In neutraler Lösung bildet sich durch Hydrolyse Kupferoxydul, das das Kathodenkupfer unbrauchbar macht. $Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4$.

Scheidet sich im sauren Elektrolyten metallisches Kupfer an der Kathode aus ($Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$), so bildet dieses gewissermaßen sekundär ausgeschiedene Cu keinen glatten, gleichmäßigen Niederschlag, sondern neigt zur Krystallisation und Knospenbildung. Als ein Mittel gegen die Anreicherung von Cupro-Ionen hat sich in gewissem Sinn Cl in Form von $NaCl$, $MgCl_2$ u. s. w. bewährt. Es entsteht an der Anode schwerlösliches $CuCl$, das mit in den Anodenschlamm geht, so daß die Cupro-Ionen der Hauptmenge nach gar nicht an die Kathode gelangen. Die beste Abhilfe dürfte aber in der Erhöhung der Stromdichte zu suchen sein, welche der Bildung der Cupro-Ionen von vornherein entgegenwirkt. Als weitere Mittel zur Erzielung eines glatten und regelmäßigen Niederschlags an der Kathode sind im Lauf der letzten Jahre Zusätze von Gelatine (1 : 1000), Leim, Gerbsäure, Sulfitablauge, Zinnsalzen, hydratisierter Tonerde, Ammoniumalaun u. s. w. vorgeschlagen worden. Besonders hat sich ein Zusatz von Gelatine oder von Sulfitablauge zum Elektrolyten in diesem Sinne sehr günstig erwiesen. Das erhaltene Kathodenkupfer erhält eine bedeutend glattere Oberfläche; kleine Auswüchse wachsen nicht zu größeren Krystallgebilden, die zu Kurzschlüssen Anlaß geben können. Die Folge davon ist, daß an der glatten Oberfläche der Kathode sich in dem Elektrolyten etwa herumschwimmende Schlammteilchen weniger leicht an der Kathode ansetzen, und daß infolge der feineren Struktur des Niederschlages die Gefahr der Laugeneinschlüsse in der Kathode vermindert wird. Außerdem wirkt die Gelatine als Kolloidstoff günstig auf die Klärung des Elektrolyten ein. Für die glättende Wirkung der Gelatine hat man als Ursache das

Niederschlagen derselben in saurer Lösung mit dem Kupfer an der Kathode angenommen, wobei sich die Gelatineteilchen zwischen die einzelnen Kupferteilchen niederschlagen und so eine glatte Oberfläche erzeugen sollen. Man hat das Vorhandensein des Kolloides in der Kathode durch Erhitzen derselben an dem brenzlichen Geruch festgestellt.

Die Bedingung für die Durchführung der Elektrolyse. Für die Wahl der Bedingungen, unter welchen die Elektrolyse im Betriebe durchgeführt wird, kommen außer den wissenschaftlichen und technischen Gesichtspunkten noch eine Reihe wirtschaftliche Punkte in Frage, wie der Preis der Kraft, die Höhe der Arbeitslöhne, die Zinsen des Betriebskapitals, die Anlagekosten u. s. w. Es ist daher nicht möglich, allgemeine Regeln für den Bau einer Kupferelektrolyse aufzustellen, sondern man muß von Fall zu Fall die günstigsten Arbeitsbedingungen unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Gesichtspunkte ermitteln.

Der Kraftbedarf ist bei gleichbleibender Stromstärke der Badspannung proportional. Diese läßt sich 1. durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung durch Änderung ihrer Zusammensetzung, 2. durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung durch Erhöhung der Badtemperatur und 3. durch Verringerung des Elektrodenabstandes vermindern.

Die Leitfähigkeit des Elektrolyten kann man durch Erhöhung des Gehaltes an Schwefelsäure und Kupfersulfat erhöhen. Da die Löslichkeit des letzteren in Schwefelsäure begrenzt ist, aber aus den eben gemachten Angaben bezüglich des Verhaltens von Arsen u. s. w. ersichtlich ist, daß eine gewisse Menge Kupfer im Elektrolyten vorhanden sein muß, so ist der Zusatz beider Bestandteile im Elektrolyten begrenzt. Auch unterstützt ein wachsender Schwefelsäuregehalt deren Verbrauch infolge chemischer Auflösung von Kupfer. Die Erhöhung der Badtemperatur, die für den Betrieb der Elektrolyse von Vorteil ist, da einerseits durch sie die Leitfähigkeit des Elektrolyten gesteigert und andererseits die Diffusion erhöht und damit der Ausgleich der Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten unterstützt wird, ist ebenfalls begrenzt, da die Kosten für die Vorwärmung und die Verdampfung des Elektrolyten, die ja auch die Arbeiter in der Elektrolyse belästigt, zu berücksichtigen sind. Wenn man bei höheren Badtemperaturen arbeitet, reichert sich natürlich der Elektrolyt im Kupfer an, und er verarmt dadurch im Säuregehalt. Er muß daher öfters als bei einer Arbeit mit niederen Badtemperaturen durch eine Elektrolyse mit unlöslichen Anoden von seinem überschüssigen Kupfergehalte, $CuSO_4 + H_2O = Cu + H_2SO_4 + O$, bei welcher eine Badspannung von 2–2,5 *V* benötigt wird, befreit werden, was natürlich wesentliche Kraftkosten erfordert, die den Vorteil des Arbeitens bei höheren Badtemperaturen wieder aufwiegen können. Mit der Verminderung des Elektrodenabstandes steigt die Gefahr der Kurzschlüsse. Es sind daher zur Überwachung des Betriebes mehr Leute erforderlich, deren Löhne zu berücksichtigen sind.

Die praktischen Ausbeuten an kathodisch niedergeschlagenem Kupfer bleiben hinter denen zurück, die nach dem FARADAYschen Gesetze 1 Grammäquivalent des betreffenden Metalles auf 96 540 Coulomb, beziehentlich beim Kupfer 1,18 *g Cu* auf 1 *Amp-h*, theoretisch ergeben müßten. Veranlaßt ist die Verminderung der Stromausbeute im wesentlichen durch die praktisch unvermeidlichen Kurzschlüsse. Sie entstehen zum Teil dadurch, daß die Elektroden nicht vollständig parallel hängen, wodurch an den Stellen, wo ihr Abstand geringer ist, ein vermehrter Stromübergang und damit ein vermehrtes Niederschlagen des Kupfers veranlaßt wird, bis eine Berührung der Elektroden an dieser Stelle eintritt. Diese Kurzschlüsse treten umso leichter ein, je geringer der Elektrodenabstand ist (s. o.). Solche Kurzschlüsse durch Auswüchse an der Kathode können auch durch kleine Metallteilchen von der Anode oder herumschwimmende Teilchen von Anodenschlamm veranlaßt werden. Wesentlich ist es daher, um Kurzschlüsse zu vermeiden, daß die Bildung von Auswüchsen an der Kathode nach Möglichkeit unterbunden wird. In diesem Sinne wirken die schon oben erwähnten Kolloidzusätze, die einerseits den Elektrolyten klären und andererseits auf eine glatte Oberfläche und ein gleichmäßiges Wachstum der Kathode hinwirken.

Einer der wichtigsten Faktoren bei der Elektrolyse ist die Stromdichte, d. i. die Stromstärke, bezogen auf die Einheit der Elektrodenoberfläche. Je unreiner das Anodenkupfer ist, umso niedriger muß man die Stromdichte wählen, um ein reines Kathodenkupfer zu erhalten; denn mit wachsender Stromdichte nähert sich das Anodenpotential umso mehr demjenigen der in der oben angegebenen Potentialreihe auf der positiven Seite des Kupfers stehende Metalle, während sich das Kathodenpotential demjenigen der auf der negativen Seite des Kupfers stehenden Metalle nähert, wodurch natürlich die Möglichkeit der Verunreinigung des Kathodenkupfers gegeben ist. Je höher man die Stromdichte nimmt, umso rascher bringt man das der Kupferelektrolyse zugeführte Kupfer wieder aus. Je höher die Stromdichte ist, die man anwendet, desto lebhafter muß die Zirkulation des Elektrolyten sein, weil sonst zu leicht Konzentrationsänderungen entstehen können, die Polarisationsströme erzeugen, wodurch der Stromverbrauch erhöht beziehentlich die Stromausbeute vermindert wird.

Nach dem FARADAYschen Gesetze ist die Menge des ausgebrachten Kupfers der Stromstärke proportional. Dagegen ist der Energieverbrauch auf Grund des JOULEschen Gesetzes – es handelt sich bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden im wesentlichen nur um die zu leistende mechanische Arbeit, da die chemische Arbeit nahezu gleich Null ist – dem Quadrate der Stromstärke proportional. Hieraus ergibt sich für eine gegebene Kupferproduktion, daß bei Verdoppelung der Stromdichte die Anlage halb so groß wird, also die Kosten für die Anlage und damit die Zinsen für das Anlagekapital fallen, die Zahl der Arbeiter für den Elektrolysenbetrieb auf die Hälfte sinkt, also die Arbeitslöhne geringer werden, der Kupferstock halb so groß wird, also die Zinsen für das in Form

von Kupfer im Betrieb festgelegte Betriebskapital sinken, dagegen der Kraftverbrauch und damit die Kraftkosten auf das Vierfache steigen. Weiter ergibt sich für eine gegebene Anlage, daß bei Verdoppelung der Stromdichte die Leistung der Anlage auf das Doppelte steigt und dementsprechend, bezogen auf 1 *t* Elektrolytkupfer, die Arbeitslöhne, die Zinsen für das im Kupfer festgelegte Betriebskapital und die Zinsen für das Anlagekapital auf die Hälfte fallen, während die Kosten für die Kraft, auf 1 *t* Elektrolytkupfer bezogen, auf das Doppelte steigen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte sind von Fall zu Fall Erwägungen über die vom Standpunkte der Wirtschaftlichkeit unter Berücksichtigung der lokalen Verhältnisse, Kraftkosten, Arbeitslöhne, Kosten für Grund und Boden u. s. w. zu wählende Stromdichte anzustellen.

Als gebräuchliche Bedingungen haben sich daher im allgemeinen folgende ergeben: Stromdichte: 150–250 *Amp.* m^2, niedere Stromdichten ausnahmsweise für unreine Kupfersorten, höhere Stromdichten, bis zu 400 *Amp.* m^2, ausnahmsweise bei billigen Strompreisen und sehr großen Produktionen. Zusammensetzung des Elektrolyten: 25–35 *g Cu*/*l* entsprechend 100–140 *g* Kupfervitriol/*l*, 90–150 *g* H_2SO_4/l. Temperatur des Elektrolyten: 50–60°. Elektrodenabstand: 10 *cm* Abstand von Mitte der Anode bis zur Mitte der nächsten Anode, so daß bei einer Anodendicke von 3 *cm* der Abstand Anode-Kathode bei Anfang der Periode etwa 3,5 *cm* beträgt. Laugenzirkulation: die Erneuerung des Inhaltes eines Bades erfolgt in 2–6^h. Die Schaltung der Elektroden: Multiplensystem oder Seriensystem, von denen das erstere das ältere und heute noch das gebräuchlichere ist.

Bei dem Multiplensystem sind die Elektroden eines Bades parallel geschaltet, während beim Seriensystem die Elektroden eines Bades hintereinander geschaltet sind. Bei beiden Systemen schaltet man die Bäder hintereinander, aber es können auch eine Reihe von Bädern in einem Blocke parallel geschaltet vereinigt werden, und es sind dann diese einzelnen Blöcke hintereinander geschaltet.

Stromausbeute: Multiplensystem 90–95%, Seriensystem etwas niedriger.

Der Elektrolysierraum nimmt die elektrolytischen Bäder, die Einrichtungen für die Laugenbewegung (Reservoire, Pumpen u. s. w.) und die Maschinen für die Montage der Elektrodengarnituren auf. Um Laugenverluste durch Vergießen, Tropfen u. s. w. tunlichst zu vermeiden, muß der Raum einen säurefesten Bodenbelag erhalten. Am besten bewährt sich eine mäßig dicke (7–10 *cm*) Betonschicht und darauf eine 4–5 *cm* dicke Asphaltdecke. Man gibt dem Boden nach einer Ecke zu eine gewisse Neigung, um das Zusammenfließen vergossener Laugen zu erleichtern. Den gleichen Zweck verfolgen Längs- und Querrinnen.

Die elektrolytischen Bäder konstruiert man gewöhnlich aus Holz von 5 *cm* Dicke und kleidet sie mit 3–4 *mm* dickem Bleiblech aus. Am häufigsten verwendet man Pitchpineholz oder, wo dieses zu teuer ist, wie in Europa, Fichtenholz. Wo große Bottiche verwendet werden, schützt man sie durch angelegte eiserne Gürtelschienen vor seitlichen Ausbauchungen. In Amerika fertigt man neuerdings die Bäder auch in Beton und versieht sie mit einem Asphaltüberzug oder einer Bleiauskleidung. Um Platz für die Laugenzu- und -abführung zu gewinnen und um die Bäder von allen Seiten bedienen und kontrollieren zu können, stellt man sie hoch und montiert sie auf Betonsäulen u. s. w. Die Bäder und alle Apparate, welche mit ihnen in stromleitender Verbindung stehen, sind gegen Erdschluß gut zu isolieren. Recht gut bewähren sich Unterlagen aus dicken (4–5 *cm*) Glasplatten oder glasierten Ziegeln. Jetzt läßt man die Bäder allgemein, auf 2 Säulen von 3–4 dm^2 Querschnitt gestellt, durch den Boden des Arbeitsraumes in diesen etwa zur Hälfte hineinreichen. Alle Armaturen, wie Hähne, Rinnen, Rohre zur Laugenleitung, werden im Interesse der guten Isolation aus Ton hergestellt. Eine vollständige Isolation ist allerdings trotz aller Sorgfalt kaum zu erzielen.

Die Ausrüstung des Bades besteht in dem Elektrolyten, den Elektroden, den Vorrichtungen für die Zu- und Ableitung des Stromes und der Laugen.

Die Anodengarnitur. Die Größe der Anodenplatten bemißt man so, daß sie ein Gewicht von 150–200 *kg* nicht wesentlich überschreiten und noch einigermaßen handlich bleiben. Vielfach übliche Abmessungen sind z. B. 80 *cm* Länge, 60 *cm* Breite und 4 *cm* Dicke. Eine solche Platte hat eine wirksame Oberfläche von 2 × 4800 cm^2 und wiegt etwa 170 *kg*. In den amerikanischen Werken sind die Abmessungen meist folgende: 0,70–1,0 *m* breit, 0,50–0,90 *m* tief, 2–3,5 *cm* dick. Die Platten erhalten eine Vorrichtung zur bequemen Anordnung im Bade. Meistenteils besteht diese in seitlichen Ansätzen (Abb. 105), mittels deren sie auf dem Oberrande des Bades aufliegen.

Im Interesse der Verminderung der Anodenreste, die zum Einschmelzen zurückgehen müssen, hat man vielfach die SIEMENSsche Elektrodenform (Abb. 105) verlassen und den Anoden

eine Form gegeben, bei der möglichst wenig von ihnen aus dem Elektrolyten herausragt. Auch hängt man sie an Querstangen mit Hilfe von Haken, meist aus verkupfertem Eisen, in die Bä'er hinein. So hat man die Menge der Anodenreste von 20% bis sogar auf etwa 7% des ursprünglichen Gewichtes der Anode heruntergedrückt. Die Anoden werden in gußeisernen oder kupfernen Formen, bestehend aus einer Unterlagsplatte und einem zusammengesetzten Rahmen, dessen Höhe der Dicke der Anode entspricht, mit Hilfe von Hand, von Gießpfannen oder von Gießmaschinen gegossen.

Man arbeitet heute mit Stromdichten von 150—300 *Amp./m*². Namentlich in Nordamerika zieht man aus Billigkeitsrücksichten hohe Stromdichten vor, verwendet allerdings dann besonders gutes Anodenkupfer mit mehr als 99% *Cu.* Das Kupfer wird aber knospig und leichter verunreinigt (mechanische Einschlüsse).

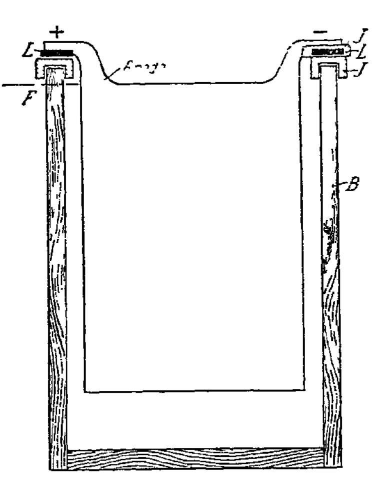


Abb. 105. Anode im Bad. *J* Isolation; *B* Bäderwand; *L* Leitungsschiene; *F* Flüssigkeitsspiegel.

Die Kathoden bestehen aus dünnen (0,5—1 *mm*) Blechen aus Elektrolytkupfer, die in besonderen (Mutter-) Bädern gewonnen werden. In diesen Bädern werden Kathoden aus Hartblei oder Kupfer verwendet, die mit einem dünnen Überzug von Fett, Öl, alkoholischer Schellacklösung, metallischem Quecksilber u. s. w. versehen sind. Damit die auf beiden Seiten der Unterlage sich bildenden Kupferschichten nicht zusammenwachsen, ist der Rand der Unterlage mit einem isolierenden Überzug versehen. Die Elektrolyse vollzieht sich in den Mutterbädern genau so wie in den anderen. Wenn der Niederschlag die gewünschte Dicke erhalten hat, werden die Kathoden ausgehoben und die dünnen Bleche abgezogen und mit einer Vorrichtung für die Stromzuführung versehen. Sie besteht gewöhnlich in 2 Ösen aus dünnem Kupferblech, die man an die Kathode mit Hand oder maschinell annietet. Bei der späteren Elektrolyse verwachsen die Ösen mit dem Blech zu einem einheitlichen Ganzen. Vermittels der Ösen werden die Kathoden an Stangen aus Kupfer oder Eisen, die mit Kupferblech überzogen sind, aufgehängt. Die Stangen liegen auf dem Bäderrand. Das Gewicht der dünnen Bleche genügt, um an allen Stellen einen guten Kontakt herzustellen. Die Anoden- und Kathodengarnituren werden außerhalb des Bades für sich auf einem fahrbaren Gestell fertig montiert und dann im ganzen mittels Krans in das Bad eingehoben. Die äußersten Elektroden sind immer Kathoden, so daß beispielsweise 6 Anoden zwischen 7 Kathoden zu stehen kommen.

Die Entfernung von Anode zu Anode beträgt gewöhnlich 10 *cm*, so daß z. B. bei einer Anodendicke von 3 *cm* der Abstand Anode zu Kathode 3,5 *cm* zu Anfang der Elektrolyse beträgt. An den Stirnseiten bleibt für den Laugenzu- bzw. -abfluß zwischen der letzten Kathode und der Bäderwand ein Raum von 12—15 *cm*, an den Längsseiten ein solcher von 5 *cm* frei. Am Boden läßt man für die Schlämme und etwa abfallende Anodenstücke 15—20 *cm* und oberhalb des Flüssigkeitsspiegels bis Badoberkante etwa 5 *cm* frei. Daraus und aus der Anzahl der für das Bad bestimmten Elektroden — bei kleineren Bädern 6 Elektroden und mehr, bei größeren Bädern bis zu 45 Elektroden — berechnen sich die Maße des Bades und ihr Laugeninhalt. Die Kathoden läßt man, um sie später leichter in tiegelrechte Stücke schneiden zu können, nicht gern über 10—12 *mm* dick werden. Aus diesen und anderen Gründen müssen täglich eine größere Anzahl Bäder ausgeschaltet werden, so daß zur Aufrechterhaltung des vollen Betriebes die entsprechende Anzahl Reservebäder vorzusehen ist.

Die Stromführung. In bezug auf die äußere Zuführung des elektrischen Stromes schaltet man die Bäder grundsätzlich hintereinander. Man arbeitet nicht gern mit Spannungen über 150—250 *V* und bildet daher bei zahlreichen Bädern einzelne, voneinander unabhängige Systeme von je 400—600 in Serie geschalteten Zellen. Für die Größe der einzelnen Bäder ist die Leistung der zur Verfügung stehenden

Dynamomaschinen maßgebend; man verwendet am häufigsten Zellen von ungefähr 5000 *Amp.*, geht aber — z. B. U. S. A. METALS REF. Co., Chrome, N. J. — bis zu 10 000 *Amp.* Stromleistungen, wie sie moderne Dynamomaschinen zu liefern vermögen. Der Strom gelangt von der Maschine durch das Schaltbrett in der Hauptleitung an die Anode des ersten Bades, wandert durch das Bad an die Kathode und zu der Stromableitung, deren Fortsetzung gleichzeitig die Zuleitung für das zweite Bad bildet, und so fort, um schließlich von der Kathode des letzten Bades aus nach der Maschine zurückzukehren. Innerhalb des Bades werden die gleichnamigen Elektroden grundsätzlich parallel geschaltet (Abb. 106). Die Anordnung ist gewöhnlich so getroffen, daß die Hauptzu- und -ableitung des Stromes auf je einer Längsseite isoliert gegen das Bad montiert ist. Die einzelnen Elektroden liegen mittels der oben erwähnten Ansätze oder der Kupferstangen quer über dem Bade und ruhen auf den beiden Hauptleitungen, doch so, daß die Kathoden gegen die positive und die Anoden gegen die negative Leitung durch untergelegte Glasplatten, Tonkörper u. s. w. isoliert sind.

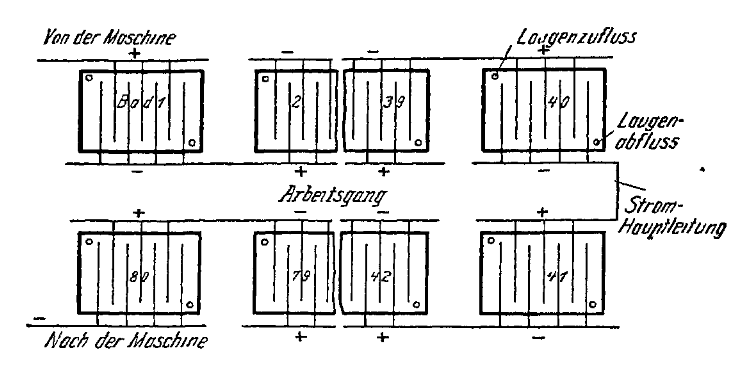


Abb. 106. Schema der Stromführung an und in den Bädern.

Eine sehr sinnreiche und jetzt bevorzugte Schaltung hat WALKER eingeführt (Abb. 107). Bei ihr ist das ganze System in Serien von 6 10 und mehr Einzelbädern zerlegt, die zu einer Art Batterie vereinigt sind. Die Bäder einer Serie (Batterie) sind dicht und ohne Zwischenraum aneinander gebaut, so daß die Längswandungen gemeinsam sind. Mit einer Hauptzu- und -ableitung sind nur die beiden äußeren Längsseiten des ersten und letzten Bades der ganzen Serie ausgerüstet, während auf den gemeinsamen Längsseiten der Mittelbäder Schienen von weit geringerem Querschnitt zum Stromtransport dienen. Die Anoden des ersten Bades werden von der Hauptstromleitung gespeist. Aus den Kathoden dieses Bades tritt der Strom in die erwähnte Zwischenschiene auf der gemeinsamen Längswand des ersten und zweiten Bades, auf welcher aber gleichzeitig auch die Anoden des zweiten Bades ruhen, so daß die einzelnen Elektroden unter Vermittlung der Zwischenschiene fast direkt aneinanderstoßen. Die Schiene hat also immer nur den Strombedarf einer einzigen Elektrode zu überführen, wofür ein weit geringerer Querschnitt genügt als in dem oben behandelten Falle. Die Einrichtung gestattet eine Ersparnis an Leitungskupfer bis zu 50%. Eine gewisse Vorsicht ist nur insofern zu beachten, als die gleichnamigen Elektroden zweier Nachbarbäder gut gegeneinander isoliert sein müssen.

Bei der Berechnung der Leitungsquerschnitte gilt der Grundsatz, möglichst an Kupfer zu sparen, ohne dabei große Spannungsverluste zu erleiden. Ein gewisser Spannungsverlust ist nicht zu vermeiden.

Die Laugen. Als Elektrolyt dient $CuSO_4$-Lösung mit freier H_2SO_4. Der Gehalt an Cu schwankt zwischen 25—35 g/l, an H_2SO_4 zwischen 90—150 g/l. Der normale Gehalt an H_2SO_4 ist 130 g/l. Ein geringerer Gehalt erhöht die Spannung, ein höherer Gehalt vermehrt die Kosten. Wie wir oben gesehen haben, reichert sich der Elektrolyt allmählich an fremden Metallen, aber auch an Cu an. Aus diesem Grunde wird periodisch ein gewisser Teil der alten Laugen aus dem Betrieb genommen und durch frische ersetzt. Die alten (faulen) Laugen werden aufgearbeitet. Die Zunahme an Kupfer ist immer beträchtlich, so daß man auch bei der Verarbeitung reinerer Anoden den Elektrolyten von seinem überschüssigen Kupfergehalte befreien muß.

Neben der richtigen Zusammensetzung des Elektrolyten spielen für die Erzeugung eines reinen und schönen Kupfers an der Kathode noch die Bewegung, die Erwärmung und die fortlaufende Reinigung der Laugen eine wesentliche Rolle. Die Bewegung des Elektrolyten soll einer Verarmung von Cu-Ionen an der Kathode vorbeugen, doch wirkt sie wohl auch noch in anderen Beziehungen günstig auf den elektrolytischen Prozeß ein. Früher wurde die Laugenbewegung vielfach durch Einblasen von Luft erzielt. Die Apparatur hierfür war nicht gerade einfach und bedurfte ständiger Aufsicht, ohne daß ein Spritzen ganz zu vermeiden war. Außerdem wirkt die

Luft in unerwünschter Weise stark oxydierend auf den Badinhalt ein. Man ist daher von dieser Methode fast ganz abgekommen und bewirkt die Bewegung durch eine Zirkulation der Laugen. Zu diesem Zweck ist jedes Bad mit einem Laugeneinfluß und -ausfluß versehen, u. zw. tritt die Lauge zweckmäßig unten ein und oben aus, indem man sie an der oberen Kopfseite des Kastens in einer schmalen Abteilung nach unten führt und sie an der unteren Kopfseite desselben durch eine Überlaufschnauze dem nächsten Kasten zuführt. Aber auch das Umgekehrte steht in Anwendung, indem man die Lauge durch eine Einlaufschnauze oben eintreten läßt und am unteren Ende des Kastens in einer kleinen Abteilung von unten nach oben aufsteigen und durch eine Überlaufschnauze dem nächsten Kasten zufließen läßt. Man ordnet die Bäder zu diesem Zweck in Reihen von 20—30 Einheiten an, die ein Zirkulationssystem bilden. Die Zirkulation kann nur so erfolgen, daß man die Bäder terrassenförmig aufstellt und die frische Lauge in das erste Bad der Reihe einfließen läßt, aus welchem sie dann in das zweite u. s. w. übertritt und so die ganze Reihe passiert, um aus dem letzten abzufließen. Diese Betriebsweise ist einfach in der Einrichtung, hat aber sonst ihre gewissen Nachteile. Bei einer großen Anzahl von Bädern, die hintereinander terrassenförmig angeordnet sind, wird die Terrasse ziemlich hoch. Man ordnet daher besser die Bäder eines Stromkreises in mehreren Terrassen mit ebensoviel Laugezuführungen und -abführungen nebeneinander an. Man stellt die Bäder aber auch in folgender Weise auf. Von einem großen, hochstehenden Behälter aus führt eine Hauptleitung an einer Bäderreihe entlang, jedes Bad erhält seine Lauge für sich, der Zufluß wird durch Quetschhahn oder in sonst geeigneter Weise reguliert. Auf der anderen Seite der Bäderreihe befindet sich eine gemeinsame offene Rinne, in welche die Abflußöffnungen sämtlicher Bäder münden. Hier kann auch das jeweilig zirkulierende Quantum bequem gemessen werden. Aus der Rinne fließt die Lauge in einen tiefstehenden Behälter, welcher mit dem oberen Reservoir durch eine Druckleitung in Verbindung steht, so daß das ganze Laugenquantum in einen steten Kreislauf gebracht werden kann. Die Reservoire sind aus Holz oder Beton gefertigt und mit Bleiblech ausgeschlagen. Die Hauptleitung besteht aus einer Blei- oder Tonröhre. Die Zuflußöffnungen müssen gegen das Bad gut isoliert sein. Dies läßt sich unschwer erreichen, indem man den Zufluß in einen Trichter am oberen Rande des Bades leitet, der an dessen Boden ausmündet. Außerdem versieht man zweckmäßig den Zufluß mit einem kurzen Gummischlauch, an dem ein hölzerner Quetschhahn angebracht ist. Die Ablaufrinnen werden aus Holzlatten hergestellt, die innen mit Asphalt oder Teerpech ausgestrichen sind. Zum Heben der Laugen dienen Zentrifugalpumpen aus Hartblei, Steinzeug od. dgl., deren Lager, Stopfbüchsen u. s. w. mit den Laugen nicht in Berührung kommen dürfen, Mammutpumpen, Druckfässer, Injektoren. Ein aliquoter Teil der im Umlauf befindlichen Lösung wird ständig abgezogen, gereinigt und durch frische (oder gereinigte) Lösung ersetzt. Auf diese Art verhindert man die schädliche Anreicherung von *As*, *Sb*, *Bi* und *Ni* im Elektrolyten.

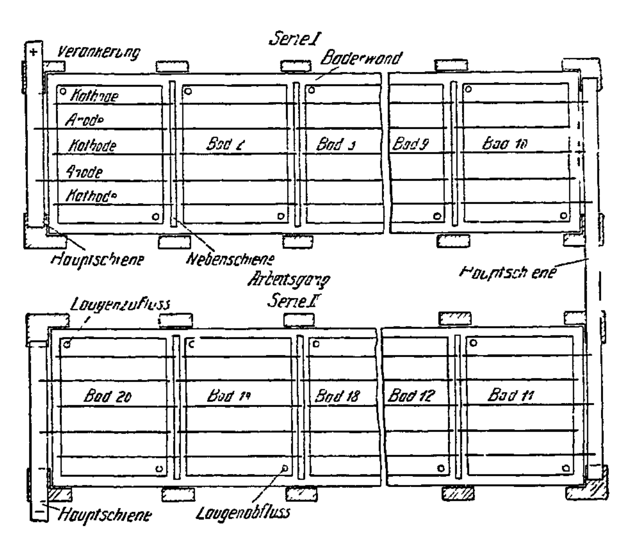


Abb. 107.
Schema der Stromzuführung nach WALKER.

Durch die Erwärmung der Laugen wird die Leitfähigkeit und auch die Diffusionsgeschwindigkeit der darin enthaltenen Bestandteile erhöht. FÖRSTER und SEIDEL (*Ztschr. Elektrochem.* **1899**, 508) haben nachgewiesen, daß bei einer Temperatur von 35–40° das *Cu* besonders schön im Aussehen und von großer Zähigkeit ist. Man hat es versucht, die Erwärmung des Elektrolyten im Bade selbst vorzunehmen, ist aber von dieser Arbeitsweise infolge technischer Schwierigkeiten bald wieder abgekommen. Viel leichter läßt sich die Erwärmung in den hochstehenden Zirkulationsreservoiren vornehmen. Sie erfolgt ausschließlich durch indirekten Dampf. Man leitet den Prozeß so, daß die Lauge mit 50–60° in die Bäder eintritt.

In allen Fällen wird das Kathodenkupfer gewaschen, getrocknet und umgeschmolzen, um ein Material von homogenem, feinkörnigem Gefüge zu erhalten, das man durch Walzen, Ziehen, Drücken u. s. w. verarbeiten kann. Die Nachraffination durch Polen dient nur dazu, den beim Einschmelzen von Kupfer aufgenommenen Sauerstoff wieder zu entfernen. Das Umschmelzen dient nicht der Reinigung des Metalles – der Kupfergehalt des Kathodenkupfers ist gewöhnlich etwas höher wie derjenige des umgeschmolzenen Kupfers –, sondern nur dem Zwecke, es in handliche Form zu bringen, von eingeschlossenem Elektrolyten zu befreien; es ist aber kaum zu vermeiden, daß es dabei 0,03–0,05% *O* aufnimmt.

Der Betrieb der Elektrolyse. Das Kupfer wird, nachdem es vorraffiniert worden ist, in Formen entsprechender Größe, die der gewählten Stromdichte und Arbeitsdauer entspricht, gegossen; dann werden die Anoden in einen Wagen mit dem gewünschten Abstande für das Bad gehängt und der Elektrolyse zugeführt, wo sie durch einen Kran, der ein Gehänge mit in entsprechenden Abständen befindlichen Haken besitzt, in die Bäder eingesetzt werden. Bei der oben unter WALKERscher Schaltung angegebenen Anordnung der Bäder kann man nicht die Elektroden einzelner Bäder auswechseln, sondern man muß jeweilig eine Gruppe mit neuen Elektroden versehen. Nachdem die Anoden eingehängt sind, erfolgt in analoger Weise das Einführen der Kathodenbleche.

Sehr wichtig ist während des Betriebes die sorgfältige Überwachung der Bäder bezüglich der Spannung. Sie darf bei der als normal angegebenen Konzentration des Elektrolyten, normaler Stromdichte und dem angegebenen Elektrodenabstande nicht mehr als 0,3 *V* für jedes Bad betragen, in der auch die Verluste durch Kontaktwiderstände Hauptschiene–Anode bis Kathode Hauptschiene enthalten sind. Die Kontaktfehler können durch sorgfältige und häufige Überwachung und zeitweises Abschmirgeln u. s. w. niedrig gehalten werden; sie erhöhen sich regelmäßig im Laufe der Zeit. Zum Beispiel sind sie in Anaconda im Laufe von 5 Jahren von 0,0368 *V* auf 0,0518 *V*, für jedes Bad also um 35%, gestiegen (HUTCHINSON, *Electrochem. Ind.* II, 3 [1897]; MAGNUS, ebenda I, 56 [1901]). ADDICKS verteilt die Widerstände in einem Gefäße in folgender Weise: Metall 10%, Flüssigkeit 60%, Übergang 5%, Kontakte 15%, Gegenstrom 5%, Schlamm 5%. Es ist also fortlaufend die Spannung von Arbeitern, die über den Bädern hinwegschreiten, zu messen, und es sind von ihnen Kontaktfehler und Kurzschlüsse zu beseitigen.

Im allgemeinen werden die Kathoden in der Halbzeit des Aufzehrens einer Anode herausgenommen und durch neue Kathodenbleche ersetzt. Nach Ablauf der zweiten Halbzeit werden außer den Kathoden auch die Anodenreste dem Bade entnommen, worauf das Bad neu besetzt wird. Kathode und Anodenrest, von welchem letzteren man den anhaftenden Anodenschlamm abgebürstet hat, werden jedes für sich abgewaschen. Die Anodenreste gehen in den Raffinierofen zurück. Die Kathoden werden noch in einem Flammofen eingeschmolzen, raffiniert und in entsprechende Formen vergossen. Sind die Elektroden aus den Bädern entfernt, wird zunächst mit Hilfe eines Hebers der Elektrolyt entfernt und dann der Anodenschlamm durch eine Öffnung am Boden herausgespült. Dann wird die Öffnung wieder mit einem Gummistöpsel geschlossen, und die Bäder können von neuem besetzt werden.

Während des Betriebes ist sodann der Kupfer- und Säuregehalt regelmäßig durch fortlaufende analytische Nachprüfung zu überwachen. Im Kupfergehalte angereicherter und im Säuregehalt verarmter Elektrolyt wird im allgemeinen durch Elektrolyse mit unlöslichen Anoden vom überschüssigen Kupfer befreit, oder man gewinnt aus ihm durch Krystallisation Kupfervitriol. Reichern sich im Elektrolyten Fremdkörper, die störend wirken, wie *As*, *Ni* u. s. w. an, so müssen entsprechende Mengen Elektrolyt in gewissen Zeitabständen dem Kreislaufe entzogen werden, um sie aufzuarbeiten. Man elektrolysiert sie z. B. in einer Terrasse mit hintereinander geschalteten Bädern unter Verwendung von unlöslichen Anoden, wobei man bei entsprechender Regelung der Durchlaufgeschwindigkeit im ersten Bade noch brauchbares Elektrolytkupfer, im zweiten Bade ein unreines *Cu*, das zur Raffination zurückgeht, und im letzten einen *As*- und *Cu*-haltigen Schlamm erhält, während der Elektrolyt als Säure wieder bei der Elektrolyse Verwendung findet. Enthält er noch *Fe* und *Ni*, so kann man diese als Sulfate auskrystallisieren lassen. Auch kann man aus unreinen Elektrolyten einen Teil des *Cu* als Kupfervitriol durch Krystallisation, den Rest des *Cu* und das *As* durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Eisen zur Abscheidung bringen.

Die Anodenschlämme. Sie enthalten neben den Edelmetallen erhebliche Mengen Fremdkörper. Ihre Zusammensetzung schwankt je nach der Zusammensetzung des Anodenkupfers sehr stark. Sie enthalten (TAFEL, l. c.) z. B.: 16–26% *Ag*, 0,0400–0,13 *Au*, 9–16% *Cu*, 3,5–23,75% *Pb*, 0,5–4,2% *Ni*, 1,0–6,2% *Sn*, 4,2–16,2% *Sb*, 1,3–6,4% *As*. Zu ihrer weiteren Verarbeitung werden

sie, um grobe Kupferruckstande zu entfernen, gesiebt vom Elektrolyten durch Absitzenlassen getrennt, durch eine Filterpresse abgepreßt, getrocknet und beim Abtreiben des Bleies eingetrankt Man kann sie aber auch durch sulfatisierende Rostung und Auslaugen mit verdunnter Schwefelsaure vom Kupfer befreien, um sie dann durch Verschmelzen mit entsprechenden Zuschlagen (s Gold, Bd VI, 1) auf eine Gold-Silber-Legierung zu verarbeiten, die zur Scheidung geht

Das Elektrolytkupfer ist sehr rein, es enthalt ungefahr 0 02% Fremdmetalle aber doch kaum mehr als 99,95% *Cu* (Rest O_2, H_2 u s w), es wird in einem Raffinierofen nochmals eingeschmolzen und raffiniert, um in die fur die Weiterverarbeitung erforderliche Form gegossen zu werden

Das Seriensystem ist ein hochstehendes gut durchgebildetes Verfahren (COZWIN und C S HARLOFF, *Trans Amer electrochem Soc* 57 [1930] SKOWRONSKY, ebenda 51, 139 [1927]) Es beruht auf folgender Beobachtung Ein zwischen zwei Leiter die mit dem positiven bzw negativen Pol einer Elektrizitatsquelle verbunden sind, eingeschalteter Mittelleiter ladet sich auf der Seite, welche der Kathode zugewendet ist, positiv und auf der anderen, der Anode zugewendeten Seite negativ Es geht also bei der Durchfuhrung des Stromes durch die Zelle Kupfer vom Mittelleiter auf der positiv geladenen Seite in Losung und schlagt sich auf der Kathode nieder, wahrend auf der negativ geladenen Seite des Mittelleiters Kupfer niedergeschlagen wird, das von der Anode in Losung gegangen ist Es wirkt die der Anode zugewendete Seite des Mittelleiters als Kathode und die der Kathode zugewendete Seite des Mittelleiters als Anode Bei der praktischen Ausfuhrung der Elektrolyse schaltet man zwischen die beiden Kontaktstellen eine Anzahl von Mittelleitern in dem Bade ein, die als Kathoden und Anoden wirken, es sind also die Elektroden des Bades hintereinander geschaltet

Die Vorteile dieser Anordnung, die von HAYDEN in die Praxis eingefuhrt worden ist, sind das Vorhandensein von nur 2 Kontaktstellen, der Wegfall der Kupferschienen langs des Bades und der Wegfall der Herstellung von besonderen Kathodenblechen und der weitaus geringere Raumbedarf (18 41) Dagegen zeigt das Verfahren als Nachteile eine etwas geringere Stromausbeute info'ge von Nebenschlussen und das Erfordernis, daß das Anodenmaterial bezuglich Reinheit und Gleichmaßigkeit derart beschaffen ist, daß ein gleichmaßiger Angriff der Anodenseite stattfindet, so daß nicht schon kathodisch niedergeschlagenes Kupfer anodisch wieder in Losung geht Das Verfahren steht auf 2 großen Elektrolysen in USA in Anwendung, u zw auf den Werken der NICKELS COPPER CO zu Laurel Hill, New York und der BALTIMORE COPPER ROLLING AND REFINING CO zu Baltimore

Die Bader bestehen aus Schieferplatten oder aus Holz, das mit gut isolierendem, dichtem und unbedingt saurebestandigem Material impragniert oder gestrichen ist, oder in neuester Zeit aus Beton, der mit einem Asphaltkittuberzuge versehen ist Die Verwendung einer Auskleidung des Holzes mit Blei ist naturlich ausgeschlossen Sie sind 4,80 *m* lang, 1 65 *m* breit und 1,56 *m* tief Die Elektroden (30,5 × 137 *cm*) bestehen aus einem moglichst reinen walzbaren Kupfer, das, in Platten gegossen, zu Tafeln von 5 – 8 *mm* verwalzt, in Anoden zerschnitten und schließlich unter dem Dampfhammer vollstandig geebnet wird Durch diese Behandlung erhalt man ein Material, das eine vollkommen homogene Oberflache, dichtes Gefuge und vollkommen gleichmaßige Starke besitzt wie es fur das Verfahren unbedingt erforderlich ist Auf der einen Seite werden die Platten mit einer harzhaltigen Seife bestrichen, um das Loslosen der Anodenreste von dem Kathodenkupfer zu erleichtern Ehe sie in die Bader eingesetzt werden, schiebt man 2 Holzleisten mit Nuten uber ihre Seitenrander, wodurch die Herstellung von moglichst gleichen Abstanden zwischen den einzelnen Platten ermoglicht wird Die Bader sind in mehreren Reihen, die ihrerseits parallel zueinander angeordnet sind, in einem Stromkreise hintereinander geschaltet Fur die Ausfuhrung der Elektrolyse gilt, daß man die gleiche Stromdichte und den gleichen Elektrolyten wie bei dem Multiplensystem verwendet Die Badspannung betragt fur ein Plattenpaar 0 11 *V* Das Seriensystem der Elektrolyse besitzt derartige Vorteile, daß es sich trotz seiner geringen Stromausbeute und der Kosten fur die Herstellung des Anodenmateriales als dem Multiplensystem gegenuber konkurrenzfahig erwiesen hat

Die elektrische Herstellung fertiger Gegenstande, wie nahtloser Rohre, Drahte u s w Die Elektrolyse des Kupfers liefert glatte Niederschlage nur in dunnen Schichten, laßt man diese Schichten wachsen, so werden sie, auch wenn mit verhaltnismaßig niedriger Stromdichte gearbeitet wird, rauh und uneben Als Mittel hiergegen verwendet man Zusatze in Form von Chloriden und Kolloiden (s o S 212) Doch auch dieses Mittel reicht nicht aus fur die elektrolytische Herstellung fertiger Gegenstande Schließlich ging man dazu uber, die kathodischen Niederschlage mechanisch zu bearbeiten und so gelang es das Ziel zu erreichen Beim Verfahren von ELMORE, Anlage der ENGLISH ELECTRO METALLURGICAL CO in Leeds, England (*Metallurgie* 1, 546, [1904] Anlage der SOCIETE D'ELECTRO-METALLURGIE DE DIVES, Frankreich, Anlage der ELMORE METALL A-G in Schladern bei Koln) ist die Kathode horizontal uber der Anode gelagert und besteht aus einem walzenformigen Korper aus Eisen oder Kupfer, der sich dreht Der entstehende Kupferniederschlag wird durch einen Achat der sich in der Langsrichtung der Kathode standig hin- und herbewegt, geglattet Der Elektrolyt ist eine Kupfervitriollosung mit 30 *g* H_2SO_4 in 1 *l*, der Elektrodenabstand betragt 3 *cm*, die Stromdichte 200 *Amp*/m^2

Beim Zentrifugalverfahren von COWPER COLES (*Metallurgie* 3 38 [1906]) erzielt man die glattende Wirkung durch große Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathode Die walzenformige Kathode steht senkrecht im Bade und rotiert mit großer Peripheriegeschwindigkeit 140 – 200 *m* in 1' Die Stromdichte betragt 1000 – 2000 *Amp*/m^2 Der Elektrolyt ist eine heiße, stark schwefelsaure Kupfersulfatlosung, Temperatur 70°, Zusammensetzung 11 – 12% $CuSO_4$ 11 – 24% H_2SO_4

Auch in Bex (Schweiz) wird Kupferblech nach einem von JULLIEN (*D R P* 403 687) und DUTOIT durchgebildeten Verfahren in Starken von 0,3 – 6 *mm* auf elektrolytischem Wege hergestellt Es soll sich besonders gut fur die Dachbedeckung eignen Das Kupfer wird auf eine zylindrische Kathode niedergeschlagen, dann von ihr abgerollt

Nach all diesen Verfahren kann man nur Rohre großeren Durchmessers (bzw, wenn man diese aufrollt, Bleche) herstellen Nach neueren von BILLITER ersonnenen Methoden (*Trans Amer*

electrochem. Soc. 1930) können auch Rohre beliebig kleinen Durchmessers (von 1 *mm* aufwärts), u. zw. in nahtloser und endloser Form hergestellt werden. Diese Verfahren werden gegenwärtig in einer Versuchsanlage in Deutschland erprobt.

Die Elektrolyse mit unlöslichen Anoden.

Sie stellt eine Gewinnung von metallischem *Cu* aus Kupfer enthaltenden Laugen dar. Bis etwa 1914 war sie wenig in Anwendung, z. Z. findet das Verfahren das Interesse weiter Kreise. Es ist gemäß J. BILLITER (*Österr. Chemiker-Ztg.* **33**, 11 [1930]) das Verdienst von LASCZYNSKI und STÖGER, die Lösung dieser Aufgabe in 2 kleinen Anlagen in Kielce (Polen) und Karkaralinsk (Sibirien) verwirklicht zu haben. Statt das *Cu* aus dem Erz mit Cupri- oder Ferrisalz herauszulösen, extrahieren sie es mit der sauren Badlösung, die aus den Zellen fließt. Man leitet also die saure, kupferarme Endlösung der Elektrolyse auf feingemahlenes Erz, bringt sie auf einen Gehalt von 50—60 *g Cu* in 1 *l* und führt sie noch schwach sauer (mindestens 1% freie Säure) wieder in die Zellen. Dort schlägt man *Cu* mit unlöslichen Anoden daraus nieder. Die Lösung wird kupferärmer und säurereicher, und man zieht sie aus den Zellen ab, wenn sie nur mehr 10—15 *g Cu* in 1 *l* und etwa 6—7% freie Säure enthält, um damit abermals Erz zu extrahieren und sie, gegebenenfalls gereinigt, in die Zellen zurückzuleiten. Sulfidische Erze müssen erst abgeröstet, oxydische Erze können direkt gelaugt werden.

Gegen 1915 wurde das Verfahren in Chile von der CHUQUIQUAMATA CO. in allergrößtem Maßstabe (180 000 *t Cu* pro Jahr) eingeführt. Die Erze haben etwa 2,12% *Cu* in Form von Bronchatit ($CuSO_4 \cdot 3\, Cu[OH_2]$), Chalantit ($CuSO_4 \cdot 5\, H_2O$) und Atakamit ($CuCl_2 \cdot 3\, Cu[OH]_2$). Die Anodenfrage bereitete große Schwierigkeiten; anfangs hat man Magnetitanoden (Bd. **III**, 296, Abb. 90) in Benutzung genommen; später verwendete man eine Eisen-Silicium-Legierung, genannt Duriron (Bd. **IV**, 91). Die Durironanoden waren den Magnetitanoden an Festigkeitseigenschaften überlegen, dagegen werden sie von den nitrathaltigen Sulfatlaugen angegriffen und arbeiten mit schlechter Ausbeute, weil das in Lösung gegangene Ferrosalz sich an der Luft zu Ferrisalz oxydiert, das kathodisch Ferrosalz zurückbildet u. s. f. (s. S. 211). Da die hierdurch hervorgerufenen Stromverluste mit steigender Temperatur rasch zunehmen, mußte der Elektrolyt gekühlt werden. In neuerer Zeit verwendet man Siliciumkupferanoden, sog. Chilexanoden (*D. R. P.* 40371) mit 60% *Cu*, 25% *Si*, 8% *Fe*, 7% *Pb*, *Sn*, *Mn* u. s. w., welche COLIN FINK auf Grund vierjähriger Versuche in Vorschlag gebracht hat. Diese bewähren sich recht gut.

Die Laugen von Chuquiquamata halten neben anderen Verunreinigungen *Cl*, herrührend vom Atakamit, 4% HNO_3. Das erstere entfernt man leicht durch eine Behandlung der Laugen mit Kupfergranalien und Zementkupfer. $CuCl_2$ wird zu unlöslichem $CuCl$ reduziert, welches ausfällt und abfiltriert werden kann. Das Kupferchlorür wird in eisenchlorürhaltiger Endlauge gelöst und durch Eisen zerlegt unter Abscheidung von Zementkupfer. Die Salpetersäure scheint bemerkenswerterweise die Elektrolyse nicht zu stören. Die Lauge tritt mit 5% *Cu* und 2,5 3% freier H_2SO_4 sowie geringen Mengen Chlor in die Bäder ein und verläßt sie mit 1,5% *Cu* und 8—9% H_2SO_4. Man verwendet Bäder von je 5,6 *m* Länge, 1,1 *m* Breite und 1,75 *m* Tiefe; in jedem Bade hängen 44 Anoden und 45 Kathoden von je 0,91 × 1,02 *m*. Die Stromdichte beträgt 122 *Amp./m*². Die Stromausbeute beträgt 90%; die Entkupferung wird auf 1,5% *Cu* durchgeführt. Das erhaltene Kupfer ist hochwertiges Elektrolytkupfer. Die Ablaugen dienen zum Extrahieren neuen Erzes. Da *As* und *Sb* nicht vorhanden sind, so erforderte die Lauge während eines ganzen Betriebsjahres außer der Entchlorung keinerlei Reinigungsarbeit. In weniger günstigen Fällen, wo man die abfließenden Laugen nicht zur Neuextraktion verwenden kann, wird man genötigt sein, periodisch einen Teil der Laugen aus dem Betrieb zu ziehen und zu regenerieren.

Bei der NEW-CORNELIA-COPPER-CO., Ajo (Arizona), wird ein Erz mit nur 1½% *Cu* verarbeitet. Die durch Laugung gewonnene Lösung wird in Türmen mit SO_2 reduziert. Als Anodenmaterial dient Hartblei mit 3,5—4% *Sb*; demgemäß darf der *Cl*-Gehalt der Lauge nur sehr niedrig (unter 0,04% *Cl*) sein. Eine ähnliche Anlage wird im belgischen Kongo gebaut für eine Jahresproduktion von 200 000 *t*.

Die bei diesem Prozeß zu verarbeitenden Laugen stammen meist von der Extraktion gerösteter oder oxydischer Erze, sind also mitunter sehr unrein. Die Entfernung des Eisens, Arsens, Antimons ist schon oben besprochen. Die Schädlichkeit des Eisens besteht darin, daß sich an der Anode Ferri-Ionen bilden, die, sobald sie an die Kathode kommen, auf diese unter Rückbildung von Ferrosalz lösend einwirken: $Fe_2(SO_4)_3 + Cu = CuSO_4 + 2\, FeSO_4$.

LASZCYNSKI (*Metallurgie* 1904, 439) schlägt als Gegenmittel vor, die Anode aus Blei mit einer dicht anliegenden Gewebehülle zu umgeben, die so dicht ist, daß die Diffusion der Eisen-Ionen durch sie geringer ist als die Wanderungsgeschwindigkeit der Eisen-Ionen zur Kathode. Auf diese Weise erhält man an der Anode eine eisenfreie Schicht und eine Entwicklung von Sauerstoff an der Anode. Das Verfahren war vor dem Kriege in 2 Anlagen in Anwendung. Über seine weitere Entwicklung ist nichts bekannt geworden.

In der Praxis, besonders in Amerika, bewährt sich anscheinend das Einblasen von SO_2 in den Elektrolyten nach LACROIX. Darnach wird der Elektrolyt, der die Anode passiert hat und dessen Eisenoxydulgehalt sich hierbei in Eisenoxyd umgewandelt hat, an der Anode aus dem Bade entfernt; er wird in einem Turme mit schwefliger Säure behandelt, um dann der über der Anode rotierenden Kathode wieder zugeführt zu werden, dort sein Kupfer abzugeben und schließlich wieder an die Anode zu gelangen.

Verwendung des Kupfers. *Cu* ist nach dem *Fe* das technisch wichtigste Metall. Das Walzraffinat dient zur Herstellung von Blechen, Röhren, Drähten, aus denen hauswirtschaftliche Geräte und Industrieapparate, kunstgewerbliche Gegenstände, Maschinenteile, wissenschaftliche Instrumente und Werkzeuge aller Art gefertigt werden. Als Blech findet es ausgedehnte Anwendung für Dachbedeckung, zum Beschlagen von Schiffen u. s. w., in Form von Draht und Schienen als Leitungsmaterial in der Elektrotechnik u. s. w. Fast noch mannigfaltiger ist seine Verwendung in der Form von Legierungen. *Cu* legiert sich mit den meisten Metallen, mit vielen in fast jedem Verhältnis. Über die wichtigsten Legierungen s. Kupferlegierungen, Bd. VII, 231.

Als *Cu*-Legierungen im weiteren Sinn kann man die Gold- und Silbermünzen der Neuzeit betrachten. Das *Cu* bildet hier einen wesentlichen Nebenbestandteil, indem es die Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit der Edelmetalle erhöht. Die Goldmünzen der meisten Kulturstaaten halten 90% *Au* und 10% *Cu*, die Silbermünzen 90% *Ag* und 10% *Cu*. Die jetzigen deutschen Reichsmünzen enthalten dagegen nur 50% *Ag* und 50% *Cu*, die deutschen 5- und 10-Pfennig-Stücke bestehen aus 91,5% *Cu* und 8,5% *Al*. Zur Verarbeitung auf Schmuckgegenstände (Ringe, Ketten, Beschläge, Dosen u. dgl.) verwendet man meist ein weniger wertvolles Material, indem man bei den *Ag*-Legierungen den *Cu*-Gehalt und bei den *Au*-Legierungen den *Cu*- bzw. *Ag*-Gehalt erhöht. Schließlich spielt das Kupfer als Zusatzmetall bei vielen Legierungen, z. B. den Zinnlegierungen, wie den Zinn-Blei-, den Zinn-Antimon-, den Zinn-Antimon-Kupfer-Legierungen (Britanniametall, Kaiserzinn), den Weißmetallen, den Bleilegierungen, den Zinklegierungen, Zink-Kupfer- und Zink-Kupfer-Aluminium-Legierungen und schließlich den Aluminiumlegierungen, z. B. dem Duralumin, eine gewisse Rolle.

Analytisches. Kupferhaltige Mineralien, der feuchten Atmosphäre und der Verwitterung ausgesetzt, bedecken sich bald mit einem apfelgrünen Beschlag von basisch kohlensaurem Kupfer. Ein weiteres Erkennungszeichen ist die Flammenfärbung; *CuO* färbt die nicht leuchtende Bunsenflamme intensiv grün, bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Cl* erhält man ein prachtvolles Lasurblau, das nach der Entfernung des *Cl* wieder grün wird. Ein ausgezeichnetes Hilfsmittel ist dem nach Kupfer suchenden Bergmann und Prospektor in Gestalt des Lötrohrs (vgl. PLATTNER, Probierkunst mit dem Lötrohr) gegeben. Das Probieren mit dem Lötrohr hat den Vorteil, daß man dabei mit wenig Reagenzien und Apparaten auskommt und doch recht zuverlässige Resultate erreicht. *Cu* färbt in der Oxydationsflamme die Borax- und Phosphorsalzperle in der Hitze grün; nach dem Erkalten wird die Perle schön himmelblau. Eine solche Perle, auf Kohle im Reduktionsfeuer mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. Zinn, behandelt, wird undurchsichtig und nimmt die siegellackrote Farbe des Cu_2O an.

Die meisten Kupfermineralien geben im Reduktionsfeuer auf Kohle, mit Na_2CO_3, *KCN*, Kaliumoxalat oder anderen reduzierenden Salzen gemischt, ein Metallkorn. Ist der Kupfergehalt gering und enthält die Substanz noch andere leicht reduzierbare Metalle, so erscheint das Metallkorn nicht kupferrot, sondern unansehnlich grau bis schwarz. Durch abwechselndes Oxydieren und Reduzieren unter Zusatz von Borax lassen sich meist die störenden Nebenbestandteile verflüchtigen bzw. verschlacken, so daß dann das Kupfer mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Analyse der Erze, Zwischenprodukte und Fertigprodukte. In den Erzen und den im Betrieb fallenden Zwischenprodukten (Steine, Speisen, Krätzen, Schlacken u. dgl.) sind außer *Cu* vielfach noch *Ag*, SiO_2, *S*, *As*, *Fe* und *Ca* zu bestimmen. Über den qualitativen Nachweis des *Cu* ist bereits oben bei den Mineralien berichtet. Die quantitative Bestimmung des *Cu* geschieht meist elektrolytisch. Der übliche Weg ist der folgende: Die Substanz wird in starker Salzsäure oder in Königswasser gelöst und ein- oder zweimal mit *HCl* zur Trockne gedampft, mit wenig *HCl* und Wasser aufgenommen und filtriert. Im Rückstand befindet sich SiO_2, *AgCl* und unter Umständen etwas $PbSO_4$. Da die vorhandenen Mengen an *Ag* und *Pb* gegenüber dem SiO_2 gewöhnlich verschwindend gering sind, so kann der Rückstand als SiO_2 gewogen werden. Das Filtrat von SiO_2 wird mit H_2SO_4 zur Verjagung von *HCl* zur Trockne gedampft. Gleichzeitig fällt sämtliches noch vorhandene *Pb* als $PbSO_4$ aus. Das Filtrat hiervon ist zur Elektrolyse fertig. Als Kathode benutzt man eine Netzelektrode nach WINKLER, als Anode eine Spirale aus Platin. Die Lösung wird auf 40–50° erwärmt. Innerhalb

2h können mit einer Strommenge von 0,5–1,0 *Amp.* 0,2–0,3 *g Cu* ausgefällt werden. Ein Zusatz von 1 *cm*³ HNO_3 oder 1 *g* schwefelsaurem Hydroxylamin begünstigt das Ausfallen eines schönen und festen Niederschlags. Der Niederschlag wird als solcher gewogen. An Stelle der schwefelsauren Lösung kann man für die Elektrolyse auch eine salpetersaure oder ammoniakalische verwenden. Ist *As* vorhanden, so fällt es bei der angegebenen Arbeitsweise mit den letzten Resten des *Cu* aus und verfärbt den Niederschlag. In diesem Fall werden nach der Abscheidung des *Pb Cu* und *As* zusammen durch H_2S ausgefällt, der Niederschlag von *CuS* und As_2S_3 mit Na_2S behandelt, wodurch As_2S_3 als Na_3AsS_3 in Lösung geht und von *CuS* durch Filtration getrennt werden kann. *CuS* wird in HNO_3 gelöst und weiter behandelt wie oben. Das Filtrat von der *Cu*-Elektrolyse bzw. von der H_2S-Fällung enthält neben anderen das *Fe* und den Kalk. Durch Zusatz eines Oxydationsmittels (H_2O_2, HNO_3, *Cl*, *Br*, u. s. w.) wird das *Fe* oxydiert und mit Ammoniak als $Fe(OH)_3$ gefällt, abfiltriert, in H_2SO_4 wieder gelöst und mit $KMnO_4$ titriert. Das Filtrat vom *Fe* wird schwach ammoniakalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und mit oxalsaurem Ammonium in geringem Überschuß versetzt. Das ausgefällte Calciumoxalat wird abfiltriert, auf dem Filter mit verdünnter H_2SO_4 gelöst und ebenfalls mit $KMnO_4$ titriert. *As, S, Ag* bestimmt man zweckmäßig in besonderen Proben. Zur Ermittlung des *As*-Gehalts werden 1–5 *g* des analysenfeinen Erzes mit $KClO_3$ gemengt und mit etwa 80 *cm*³ *konz. HCl* unter Erwärmen gelöst. Zu der Lösung bringt man 5 *g* arsenfreies $FeCl_2$ in *HCl* und destilliert *As* als $AsCl_3$ ab. Das Destillat wird mit $(NH_4)_2CO_3$ nahezu neutralisiert, mit $NaHCO_3$ übersättigt und mit Jodlösung titriert. Für die Bestimmung des *S* eignet sich besonders die Na_2O_2-Methode. 0,5–1 *g* des analysenfeinen Materials werden mit der 8fachen Menge Na_2O_2 unter Zusatz von etwas Na_2CO_3 im Eisentiegel gemischt, mit einer Decke von Na_2O_2, Na_2CO_3 versehen und die Masse durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Der noch heiße Tiegel wird mit Inhalt vorsichtig in ein halb mit Wasser gefülltes Becherglas gebracht. Die Masse löst sich innerhalb kürzester Zeit auf. Man füllt auf 0,5 oder 1 *l* auf, gießt die trübe Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben und verwendet einen aliquoten (100 *cm*³) Teil nach dem Ansäuern mit *HCl* zur Fällung mit $BaCl_2$. Das ausgefällte $BaSO_4$ wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Die Bestimmung nimmt kaum 1h Zeit in Anspruch. Die Ermittlung des Gehalts an Edelmetall erfolgt auf dokimastischem Wege. Für geschwefelte, arsen- und antimonhaltige Substanzen muß man sich der Ansiedeprobe bedienen, für oxydische Erze, Kerate (Hornsilber) u. dgl. ist auch die Tiegelprobe verwendbar. Die Tiegelprobe gestattet die Einwaage größerer Mengen und ist daher besonders für arme Geschicke geeignet. Näheres über die Ausführung dieser dokimastischen Proben s. unter Silber.

In Schwarzkupfer, Bessemerkupfer u. dgl. bestimmt man nur die Verunreinigungen (*Ag, Au, Pb, Sn, Sb, As, Fe, Ni, Co, Zn*, Cu_2O u. s. w.) und berechnet den *Cu*-Gehalt aus der Differenz. Zum Zweck der Ausführung löst man eine größere Menge (5 *g*) Metall in verdünnter HNO_3. *Sn, Sb, As* bleiben ganz oder teilweise ungelöst. Nach der Filtration trennt man sie am besten elektrolytisch (s. darüber Spezialliteratur). Das Filtrat wird zur Fällung des *Ag* vorsichtig mit *HCl, NaCl* oder *KJ* versetzt. *AgCl* (*AgJ*) wird abfiltriert, als solches bestimmt oder angesotten. Das Filtrat hiervon wird mit H_2SO_4 zur Trockne gedampft, $PbSO_4$ scheidet sich ab, wird abfiltriert und als solches gewogen. Das schwefelsaure Filtrat wird der Elektrolyse auf *Cu* unterworfen, u. zw. beabsichtigt man keine quantitative Fällung, sondern nur eine Entfernung des *Cu* der Hauptmenge nach, ohne Gefahr zu laufen, auch andere Metalle, wie besonders *As*, mit niederzuschlagen. Aus dem Filtrat von der Elektrolyse fällt man mit H_2S den Rest des *Cu* und *As*. Die Sulfide *CuS* und As_2S_3 werden durch Na_2S getrennt, *As* aus der Lösung von Na_3AsS_3 mit *HCl* gefällt, mit *HCl* + $KClO_3$ wieder als As_2O_5 gelöst und nach der Magnesiamethode bestimmt. Das *Fe* im Filtrat von der Elektrolyse wird oxydiert, mit NH_3 gefällt, wieder gelöst und titriert. Das Filtrat von der Eisenfällung wird neutralisiert, wieder schwach ammoniakalisch gemacht (4 *cm*³ NH_3 auf 450 *cm*³ Flüssigkeit) und schließlich 7 *cm*³ Monochloressigsäure zugesetzt. Beim Einleiten von H_2S fällt *ZnS* in körniger, leicht abfiltrierbarer Form aus. Das Filtrat vom Zink wird nach Verjagung des H_2S unter Zusatz von H_2SO_4 zur Zerstörung der Chloressigsäure eingedampft, ammoniakalisch gemacht und *Ni* + *Co* elektrolytisch gefällt. Zur Trennung von *Ni* und *Co* löst man die Metalle in HNO_3, fällt das *Ni* durch Dimethylglyoxim und wägt es als Nickeldimethylglyoxim. Der *S* ist im Schwarzkupfer als Cu_2S und zum Teil auch als SO_2 enthalten. Man löst 5–10 *g* vorsichtig in Königswasser, dampft zur Entfernung der HNO_3 mehrmals mit *HCl* bis fast zur Trockne und fällt schließlich mit $BaCl_2$. $BaSO_4$ wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. Der Sauerstoff ist als Cu_2O vorhanden. Einige Gramm feiner Metallspäne werden im Vakuum unter Überleiten von *H* bis zum Glühen erhitzt. Das gebildete H_2O wird in $CaCl_2$, P_2O_5 u. dgl. aufgefangen und gewogen.

Elektrolytkupfer. Als Verunreinigung können hier auftreten Spuren von *Ag, Fe* und manchmal auch *As*. Die Fremdkörper sind in so geringen Mengen vorhanden, daß sie analytisch schwer festgestellt werden können. Da diese Spuren mit Ausnahme von *As* zudem für die Qualität des *Cu* belanglos sind, so genügt es meist, sich über die An- bzw. Abwesenheit von *As* zu vergewissern. Es geschieht dies durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit mittels der WHEATSTONEschen Brücke. Schon die geringsten Spuren von *As* drücken die Leitfähigkeit wesentlich herab.

Kupfer des Handels. Das Normenblatt für Kupfer der deutschen Industrie führt folgende Sorten Kupfer auf:

A–*Cu* Hüttenkupfer A, arsen- und nickelhaltig, 99%iges *Cu* für Feuerbuchsen und Stehbolzen.

B–*Cu* Hüttenkupfer B, arsenarm, 99%iges *Cu* für Legierungen für Gußerzeugnisse und für solche mit unter 60% *Cu* für Walz-, Preß- und Schmiedeerzeugnisse.

C–*Cu* Hüttenkupfer C, 99,4%iges *Cu* für Kupferrohre und Kupferbleche.

D–*Cu* Hüttenkupfer D, 99,6%iges *Cu* für Legierungen mit mehr als 60% *Cu* für Walz-, Preß- und Schmiedeerzeugnisse.

E–*Cu* Elektrolytkupfer E; eine bei rund 600° geglühte Elektrolytkupferdrahtprobe darf für 1 *km* Länge und 1 *mm*² Querschnitt bei 200° keinen höheren Widerstand als 17,84 Ohm haben; für elektrische Leitungen und hochwertige Legierungen.

Die Vorschläge des Fachnormen-Ausschusses für Nichteisenmetalle für die zulässigen Verunreinigungen des Handelskupfers sind folgende:

	% Cu Mindestgehalt	% O	% S	% Pb	% Sn	% Fe	% Ni	% As	% Sb	% Bi	% Se	% Te
Kupfersorte A	99,0	0,15	0,01	[1]	[1]	0,03	[1]	[1]	0,01	0,006	0,001	0,001
„ B	99,0	0,20	0,01	[1]	0,20	0,10	[1]	0,05	0,01	0,006	0,001	0,001
„ C	99,4	0,10	0,01	[1]	[1]	0,03	0,50		0,01	0,006	0,001	0,001
„ D	99,6	0,08	0,005	0,05	0,01	0,02	0,20	0,02	0,005	0,001	0,001	0,001

[1] Gilt nicht als Verunreinigung.

Statistisches. Die Weltproduktion an Kupfer (METALLGESELLSCHAFT, Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer u. s. w.) betrug im Jahre:

1800 . .	etwa 20 000 metr. t	1905 . .	693 000 metr. t	1925 . . .	1 400 200 metr. t
1850	57 000 „ „	1910 . . .	887 000 „ „	1926 . . .	1 401 100 „ „
1870	110 000 „ „	1912 . . .	1 020 000 „ „	1927 . . .	1 517 800 „ „
1880 . . .	155 000 „ „	1913 . . .	1 018 500 „ „	1928 . . .	1 693 500 „ „
1890	280 000 „ „	1920 . . .	948 800 „ „	1929 . . .	1 907 900 „ „
1900	490 000 „ „				

Es wurde also im Jahre 1900 die 25fache Menge erzeugt wie reichlich 100 Jahre vorher. In der Zeit von 1900 bis 1913 hat sich die Produktion wieder verdoppelt. Nachdem der Krieg und die durch ihn veranlaßten Störungen im Absatze des Kupfers überwunden waren, hat eine weitere Steigerung der Kupferproduktion und des Kupferverbrauches eingesetzt, die fast 70% der Produktion des Jahres 1913 beträgt.

Die bergmännische Produktion der letzten Jahre verteilt sich auf die einzelnen Länder, wie folgt (METALLGESELLSCHAFT, Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer u. s. w.):

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
	Kupferinhalt in 1000 metrischen Tonnen										
Spanien	44,9	22,8	31,2	27,9	33,4	26,3	48,1	49,5	49,6	53,0	58,0
Deutschland	26,8	15,3	15,6	17,5	18,2	22,8	23,8	27,2	27,7	25,5	26,0
Rußland	33,7	2,0	2,0	2,0	2,9	3,5	6,6	12,0	20,0	22,0	37,0
Jugoslawien	6,4	2,4	4,0	5,2	6,8	8,1	7,3	9,7	12,9	15,1	20,7
Großbritannien	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
Italien	2,1	0,4	0,6	0,7	0,9	0,9	0,8	1,5	1,6	1,5	1,6
Schweden	1,0	0,3	0,2	0,2	0,8	–	0,2	0,7	0,8	0,8	0,6
Deutschösterreich[1]	4,1	1,0	1,0	1,1	1,6	1,8	1,7	2,1	2,3	2,3	2,1
Norwegen	10,6	2,2	5,0	8,0	8,5	10,2	11,0	12,5	12,3	14,0	17,5
Übriges Europa	6,3	8,5	8,2	8,6	10,0	10,4	10,8	13,9	14,0	16,4	8,2
Europa	136,3	55,0	67,9	71,3	83,2	84,1	110,4	129,2	141,4	150,8	171,8
Vereinigte Staaten	555,4	548,4	229,3	431,1	650,9	741,3	759,7	789,1	763,9	828,2	908,5
Mexiko	52,8	50,5	12,3	27,1	53,4	49,1	51,3	53,8	58,7	65,5	86,6
Canada	34,9	37,0	21,6	19,5	39,4	47,4	50,5	60,4	63,6	91,9	112,5
Cuba	3,4	7,1	7,8	10,7	10,9	11,6	11,9	11,8	14,1	17,1	14,3
Nordamerika	646,5	643,0	271,0	488,4	754,6	849,4	873,4	915,1	900,3	1002,7	1121,9
Chile	42,3	99,0	59,2	129,6	182,4	189,6	192,5	203,1	242,6	289,9	316,0
Peru	27,8	34,5	33,8	35,6	43,8	34,9	37,4	42,9	47,6	53,0	55,6
Bolivien	0,9	10,9	10,0	10,8	10,7	7,4	6,8	6,4	7,1	6,8	7,2
Argentinien	0,1	0,3	0,5	} 2,0	1,5	2,0	2,0	1,0	0,2	–	–
Venezuela	0,7	1,5	1,5								
Südamerika	71,8	146,2	105,0	178,0	238,4	233,9	238,7	253,4	297,5	349,7	378,8
Amerika	718,3	789,2	376,0	666,4	993,0	1083,3	1112,1	1168,5	1197,8	1352,4	1500,7
Belgisch-Kongo	7,5	19,0	30,5	43,3	57,9	85,6	89,6	80,6	89,2	112,5	137,0
Rhodesia	–	2,8	2,7	5,0	6,6	2,9	1,9	2,0	4,2	5,4	6,4
Übriges Afrika	15,8	5,4	6,8	7,4	17,4	16,8	18,4	16,5	18,3	19,8	20,9
Afrika	23,3	27,2	40,0	55,7	81,9	105,3	109,9	99,1	111,7	137,7	164,3
Asien	66,7	67,3	55,0	56,1	65,3	64,2	69,1	73,8	72,4	75,6	86,1
Australien	47,2	27,1	11,2	13,4	18,7	14,3	12,0	8,8	10,1	11,5	14,5
Produktion	991,8	965,8	550,1	862,9	1242,1	1351,2	1413,5	1479,4	1533,4	1728,0	1937,4

[1] 1913 noch für Österreich-Ungarn.

Dagegen verteilt sich die hüttenmännische Produktion des Kupfers auf die einzelnen Länder folgendermaßen (statistische Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT):

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
	in 1000 metrischen Tonnen										
Großbritannien . .	52,2	26 0	12,0	18,7	22,4	21,3	17,2	20,8	22,8	25,9	22,9
Deutschland	41,5	20,5	25,0	32,0	26,2	34,6	39,1	46,2	50,6	48,5	53,6
Rußland	34,3	2,0	2,0	2,0	2,9	3,5	6,6	12,0	20,0	22,0	37,0
Spanien[1]	24,0	9,8	22,0	10,0	13,2	16,6	21,3	23,9	28,7	27,8	28,5
Frankreich	11,9	1,6	2,0	2,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,2	2,5
Jugoslawien . . .	6,4	2,4	4,0	5,2	6,8	8,1	7,3	9,7	12,9	15,1	20,7
Deutschösterreich[2] .	4,1	1,6	4,3	4,6	4,8	3,8	3,8	3,2	3,3	3,0	3,9
Italien	2,1	0,6	0,1	0,4	0,6	0,5	1,1	0,7	0,5	0,5	0,5
Übriges Europa[3] . .	10,6	7,9	9,2	8,7	11,4	12,2	16,5	18,2	19,4	19,3	21,2
Europa	187,1	72,4	80,6	83,6	90,8	103,1	115,4	137,2	160,7	164,3	190,8
Asien (Japan) . .	66,5	66,0	54,0	56,0	63,8	62,9	65,7	65,6	63,4	66,0	76,3
Afrika	10,4	22,9	34,5	45,3	63,8	94,8	99,6	90,1	102,3	127,2	152,0
Vereinigte Staaten .	600,6	601,0	275,7	482,2	715,6	808,4	833,0	856,3	837,2	893,8	987,9
Übriges Amerika . .	110,1	162,0	93,2	192,2	274,0	269,4	275,3	300,6	344,5	432,3	488,3
Amerika	710,7	763,0	368,9	674,4	989,6	1077,8	1108,3	1156,9	1181,7	1326,1	1476,2
Australien	43,8	24,5	18,9	11,7	18,1	14.3	11,2	11,3	9.7	9,9	12,6
Produktion	1018,5	948,8	556,9	871,0	1226,1	1352,9	1400,2	1461,1	1517,8	1693,5	1907,9

[1] Nur Elektro- und Blisterkupfer. – [2] 1913 noch für Österreich-Ungarn. – [3] Im wesentlichen Belgien und Schweden.

Die charakteristische Entwicklung beim Kupfer liegt – wie die METALLGESELLSCHAFT in ihrem Berichte zu den statistischen Zusammenstellungen sagt – darin, daß es in neuerer Zeit möglich war, auf der Grundlage neuerschlossener und mächtiger Erzlager mit teilweise sehr geringem Metallinhalt und unter erheblichem Kapitalaufwand Großbetriebe mit ganz gewaltiger Leistungsfähigkeit aufzubauen. Angeregt wurde diese Entwicklung, neben den technischen Fortschritten auf dem Gebiete des Kupferbergbaues sowie der Kupferverhüttung und der Kupferraffination, vor allem durch die günstigen allgemeinen Marktaussichten dieses Metalles. Die immer mehr um sich greifende Verwertung der elektrischen Energie und damit zusammenhängend der ungeheure Kupferbedarf für den Ausbau der Stromübertragungsleitungen, der elektrochemischen Industrie und verwandter Industriegruppen versprachen die besten Aussichten für die Gestaltung des Kupfermarktes. All dies trug zur Investierung neuer Kapitalien in diesem Industriezweig bei und machte die Produktion auf mengenmäßig wesentlich erhöhter Basis möglich. Der Erfolg dieser Entwicklung war eine langsame, aber stetige Verringerung der Erzeugungskosten. Interessant sind die Angaben der METALLGESELLSCHAFT über das Wachstum der Bevölkerung der Erde im Vergleich mit der Verbrauchsentwicklung des Kupfers.

Jahr	Bevölkerung der Erde 1,5 Milliarden = 100	Verbrauch an Kupfer in % der Werte für das Jahr 1900	Verbrauch an Kupfer in der Welt je Kopf der Erdbevölkerung in	
			kg	%
			der Werte für das Jahr 1900	
1900	100	100	0,346	100
1913	120	204	0,585	169
1927	132	301	0,729	229

Die Zusammenstellung derselben Firma zeigt weiter, daß sich ein erhebliches Zurückbleiben des Kupferverbrauches je Kopf der Bevölkerung in den wichtigsten europäischen Verbrauchsländern gegenüber den Vereinigten Staaten ergibt.

Die entsprechenden Zahlen für 1900 und 1928 sind: Vereinigte Staaten 1900 2,29 *kg* Verbrauch je Kopf der Bevölkerung gegen 6,45 *kg* im Jahre 1928; dagegen europäische Länder 1900 1,97 *kg* gegen 3,58 *kg* im Jahre 1928. Während also 1928 in den Vereinigten Staaten der Verbrauch an Kupfer auf 282% der Zahl für 1900 gestiegen ist, ist die entsprechende Zahl für die europäischen Staaten nur auf 182% gestiegen.

Ein Bild der Entwicklung der Kupferproduktion der Vereinigten Staaten aus inländischem Material gibt die nachfolgende Tabelle in metrischen Tonnen:

Jahr	*t*	Jahr	*t*	% der Weltproduktion
1845	100	1885	75 400	d. s. 32
1850	660	1890	117 800	" " 45
1855	3 000	1895	173 000	" " 51
1860	7 300	1900	274 900	" " 51
1865	8 600	1905	404 000	" " 57
1870	12 800	1910	527 700	" " 59
1875	18 300	1913	589 100	" " 58
1880	27 400	1920	601 000	" " 64
		1925	833 000	" " 59

In den **Vereinigten Staaten** produzieren die nachfolgenden Staaten, ihren Mengen nach geordnet, die Hauptmengen an Kupfer aus inländischen Erzen: Arizona 376 000 *t*, Utah 148 000 *t*, Montana 136 000 *t*, Michigan 84 000 *t*, Nevada 63 000 *t*, New-Mexico 45 000 *t*.

Die im Laufe der Jahre stark vermehrte Kupferproduktion **Chiles** zeigen die nachfolgenden Zahlen:

1896 . . .	23 900 *t*	1910 . . .	35 800 *t*	1920 . . .	99 000 *t*	1927 . . .	242 600 *t*
1900 . . .	26 100 „	1913 . . .	42 300 „	1925 . . .	192 000 „	1928 . . .	289 900 „
1905 . . .	29 600 „			1926 . . .	203 100 „		

Es ist diese Steigerung der Kupferproduktion nach dem Kriege im wesentlichen auf die Nutzbarmachung der gewaltigen Kupferlagerstätten von Chuquiquamata zurückzuführen.

Afrika tritt im Jahre 1910 zum ersten Male als kupferproduzierendes Land auf mit der geringen Menge von nur 1000 *t*. Es sind aber in den letzten Jahren in diesem Erdteil, namentlich im belgischen Kongo, sehr reiche Vorkommen erschlossen worden.

Schon in der Zeit vor dem Kriege fanden die Lagerstätten im Süden von **Katanga** eine große Beachtung, da die Beteiligten erklärten, daß sie mit den dort vorhandenen gewaltigen Erzvorräten die Führung auf dem Kupfermarkt in der Konkurrenz mit Amerika an sich reißen könnten. Das fortlaufende Steigen der **Produktion von Belgisch-Kongo** zeigt die Bedeutung dieses Kupfervorkommens für den Weltmarkt:

1911 . . .	997 *t*	1914 . . .	10 700 *t*	1920 . . .	18 500 *t*	1927 . .	89 200 *t*
1912 . . .	2 400 „	1915 . . .	14 200 „	1925 . . .	89 600 „	1928 . .	112 500 „
1913 . . .	7 400 „			1926 . . .	80 600 „		

In **Deutschland** ist die bergmännische Kupferproduktion ebenso wie die hüttenmännische Kupferproduktion wieder ungefähr die gleiche wie vor dem Kriege, die erste zu etwa 25 000 *t*, die zweite zu etwa 45 000 *t*, während der Verbrauch, nachdem er nach dem Kriege längere Zeit infolge zeitlicher und geldlicher Schwierigkeiten erheblich gesunken war, wieder die alte Höhe von etwa 250 000 *t* wie vor dem Kriege erreicht hat.

Nicht unerheblich sind die Kupfermengen, die aus den für die Schwefelsäurefabrikation dienenden **Schwefelkiesen** gewonnen werden.

Die jährliche Weltproduktion an Schwefelkiesen beträgt 5 550 000 *t*, u. zw.:

Spanien 3 000 000 *t*, Portugal 600 000 *t*, Norwegen 475 000 *t*, Vereinigte Staaten 350 000 *t*, Frankreich 300 000 *t*, Italien 250 000 *t*, Deutschland 220 000 *t*, Canada 140 000 *t*, Griechenland 120 000 *t*, Ungarn 100 000 *t*.

Diese Schwefelkiese sind in ihrer Hauptmenge kupfer- und in neuester Zeit auch in wachsendem Maßstabe zinkhaltig. Deutschland verarbeitet große Mengen der abgerösteten Schwefelkiese, die nicht bloß aus den deutschen Schwefelsäurefabriken stammen, sondern auch aus dem Auslande eingeführt werden, auf Kupfer. So lieferten 4 bzw. jetzt 3 derartige deutsche Kupferhütten, von denen die DUISBURGER KUPFERHÜTTE, seit 1876 im Betrieb, die größte ist:

1913 10 900 *t*, 1925 12 400 *t*, 1926 13 700 *t*, 1927 16 200 *t*, 1928 16 700 *t*, 1929 18 400 *t* Kupfer, das aus Kiesabbränden gewonnen wurde, für 1929 $^1/_3$ der gesamten deutschen Hüttenproduktion an Kupfer — 53 600 *t*.

Welche großen Mengen von Kupfer in einem Lande wie Deutschland, das jährlich rund 250 000 *t* Kupfer verarbeitet, in **Form von Altmaterialien**, Aschen, Gekrätzen den Hüttenbetrieb durchlaufen müssen und als dauernder Bestand außer den Kupfervorräten zu berücksichtigen sind, das zeigen die Angaben N. LEVYs, der die Mengen der einzelnen Materialien für Deutschland — 1913 — in folgender Höhe schätzt: 200 000 *t* Kupferasche im Werte von 2 Million. M., 40 000—50 000 *t* Gießereirückstände im Werte von 4—5 Million. M., 20 000—25 000 *t* Neuabfälle aus der Schrauben- und Metallwarenfabrikation im Werte von 20—25 Million. M., so daß in diesen Materialien etwa 80 000 bis 100 000 *t* Kupfer festlagen.

Über den **Verbrauch an Kupfer** in den einzelnen Ländern gibt die nachfolgende, den statistischen Zusammenstellungen der METALLGESELLSCHAFT entnommene Tabelle (S. 226) Auskunft.

Die **Verwendung** der Kupferproduktion erfolgt zu 41,8% für elektrotechnische Zwecke, einschließlich Draht, 28,6% für die Messingfabrikation, 6,3% für Walzzwecke und für Kupferbleche, 23,3% für verschiedene Zwecke, besonders für Guß und Legierungen.

Über die **Jahresdurchschnitte des Preises für Kupfer** für die verschiedenen Sorten Feuerraffinat und Elektrolytkupfer gibt die nachfolgende Zusammenstellung Auskunft:

I. Best selected copper, London, £ per long ton. II. Electrolytic copper, London, £ per long ton. III. Electrolytic copper, New York, cents per lb.

	I.	II.	III.
1890	61 . 11 . 10		
1895	46 . 15 . 5		
1900	78 . 9 . 1		16 19
1905	74 . 5 . 10		15 590
1910	61 . 3 . —	59 . 12 . 5	12.738
1915	83 . 11 . $^5/_6$	83 . 17 . 2$^1/_6$	17.275
1920	107 . 11 . 9$^1/_5$	110 . 9 . 11$^1/_2$	17.456
1925	65 . 12 . 4	67 . — . 4$^3/_4$	14.042
1926	63 . 11 . 7	65 . 14 . 1$^3/_{20}$	13.795
1927	61 . 2 . 1$^1/_{13}$	62 . 5 . 5$^5/_7$	12.920
1928	67 . 11 . 1	69 . 9 . 3$^5/_{32}$	14.570
1929	79 . 17 . 5$^1/_2$	65 . 8 . 0$^7/_8$	18.107

Die Kupferpreise hatten während des Krieges infolge des außerordentlich hohen Verbrauches an diesen Metallen eine starke Steigerung erhalten, wie nachfolgende Tabelle der FEDERAL TRADE COMMISSION zeigt:

1913	15,5 cts. p. lb.	1915	17,5 cts. p. lb.	1917	29,2 cts. p. lb.
1914	13,3 „ „ „	1916	28,5 „ „ „	1918	24,7 „ „ „

Sie fielen aber außerordentlich nach dem Kriege, da ein Überfluß an Kupfer infolge der starken Produktion während des Krieges vorhanden war und die erst allmählich in Gang kommende Friedensindustrie die gewaltigen Vorräte aufzunehmen nicht in der Lage war. Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß die Gewinnungsmethoden verbessert wurden, wodurch eine weitere Preissenkung möglich war. Oktober 1930 kostete z. B. Elektrolytkupfer nur noch 46 £ 10 sh. pro 1 *t*.

Verbrauch von Rohkupfer.

	1913	1920	1921	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929
	in 1000 metrischen Tonnen										
Deutschland	259,7	73,7	126,5	148,1	97,3	131,3	232,2	167,4	263,0	253,7	216,4
Großbritannien . .	140,4	106,2	64,7	45,6	100,4	135,8	134,2	144,8	165,0	162,5	160,5
Frankreich	104,5	68,5	50,3	81,6	112,1	132,5	117,2	114,4	90,7	125,7	137,4
Deutschösterreich[1] .	39,2	5,6	9,6	12,3	12,4	13,7	18,8	14,8	16,1	17,4	17,1
Rußland	40,2	4,8	6,0	7,0	9,0	8,0	9,5	20,0	45,7	42,2	55,0
Italien	30,9	14,7	10,0	31,8	42,8	52,9	65,5	67,8	61,0	76,3	54,9
Belgien	15,0	7,1	2,4	5,9	8,7	17,6	17,3	21,5	35,2	53,2	30,0
Übriges Europa . .	14,3	36,2	19,0	22,7	53,8	[2]67,7	[2]69,8	[2]79,6	[2]93,7	[2]117,1	117,2
Europa	644,2	316,8	288,5	355,0	436,5	559,5	664,5	630,3	770,4	848,1	788,5
Japan	24,5	83,1	75,9	74,2	74,8	63,8	73,6	80,0	72,6	79,9	70,4
Übriges Asien . . .	17,2	8,9	10,1	22,1	22,5	31,6	13,0	12,2	9,1	9,3	8,2
Asien	41,7	92,0	86,0	96,3	97,3	95,4	86,6	92,2	81,7	89,2	78,6
Afrika	7,2	8,0	7,0	8,0	10,0	12,0	12,0	11,0	11,0	11,0	3,5
Vereinigte Staaten .	322,9	496,2	205,2	480,3	600,6	640,2	665,2	735,3	652,8	773,8	881,3
Übriges Amerika . .	15,9	12,4	12,9	15,5	13,3	11,4	19,2	18,6	18,5	21,6	29,0
Amerika	338,8	508,6	218,1	495,8	613,9	651,6	684,4	753,9	671,3	795,4	910,3
Australien	14,0	8,0	3,8	6,0	9,0	9,4	8,5	9,5	8,9	5,9	9,5
Verbrauch	1045,9	933,4	603,4	961,1	1166,7	1327,9	1456,0	1496,9	1543,3	1749,6	1790,4

[1] 1913 noch für Österreich-Ungarn.
[2] Davon:

	1924	1925	1926	1927	1928	1929
Schweden	14 800 *t*	14 900 *t*	16 400 *t*	18 000 *t*	23 200 *t*	26 300 *t*
Tschechoslowakei . .	14 300 „	18 100 „	15 100 „	16 500 „	21 400 „	17 300 „
Schweiz	11 300 „	9 200 „	8 800 „	12 900 „	15 600 „	13 600 „
Spanien	9 900 „	12 300 „	15 300 „	17 800 „	22 100 „	26 100 „
Niederlande	4 800 „	5 400 „	4 800 „	4 400 „	5 800 „	5 200 „
Ungarn	4 700 „	6 600 „	8 700 „	11 400 „	11 100 „	9 000 „

Literatur: C. SCHNABEL, Allgemeine Hüttenkunde. J. Springer, Berlin 1903. — Derselbe, Handbuch der Metallhüttenkunde I. J. Springer, Berlin 1901. — B. NEUMANN, Die Metalle, Geschichte, Vorkommen und Gewinnung, nebst ausführlicher Produktions- und Preisstatistik. W. Knapp, Halle 1904. — V. TAFEL, Lehrbuch der Metallhüttenkunde I. S. Hirzel, Leipzig 1927. — D. M. LIDELL, Handbook of non-ferrous metallurgy II. McGraw-Hill Book Co., New York 1926. — E. D. PETERS, Modern Copper smelting. Hill Publishing Co., New York 1901. — Derselbe, The principles of copper smelting. Hill Publishing Co., New York 1907. — Derselbe, The practice of copper smelting. McGraw-Hill Publishing Co., New York 1911. — Derselbe, Flammofenpraxis und amerikanischer Kupferhüttenbetrieb. W. Knapp, Halle 1905. — H. O. HOFMAN-HAYWARD, Metallurgy of copper. McGraw, New York 1924. — W. BORCHERS, Kupfer, Metallhüttenbetriebe, Bd. I. W. Knapp, Halle 1915. — T. T. READ, Recent Copper smelting. Mining and Scientific Press, San Francisco 1914. — M. ALTMAYER-GUILLET, Metallurgie du Cuivre. Baillière et fils, Paris 1925. — H. LANG, Matte smelting, its principles and later developments discussed with an account of the pyritic process. The Engineering and Mining Journal, New York 1903. — H. W. HIXON, Notes on lead and copper smelting and copper converting. Ebenda 1905. — M. EISSLER, The hydrometallurgy of copper. Crosly Lockwood, London 1902. — W. E. GREENAWALT, The hydrometallurgy of copper. McGraw-Hill Book Co., New York 1912. — M. WAHLERT, Kupferraffination. W. Knapp, Halle 1927. — T. ULKE, Modern electrolytic copper refining. J. Wiley a. S., London 1903. — W. BORCHERS, Elektrometallurgie. Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes. S. Hirzel, Leipzig 1903. — L. ADDICKS, Kupferraffination in P. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. II. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1916. — J. BILLITER,

Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. Knapp, Halle 1923. – Derselbe, Neuere Fortschritte der technischen Elektrolyse, Knapp, Halle 1930. – L. ADDICKS, Copper refining. McGraw-Hill Book Co., New York 1921. – F. FÖRSTER, Elektrochemie wäßriger Lösungen. Barth, Leipzig 1922. – K. ARNDT, Technische Elektrochemie. Enke, Stuttgart 1929. – R. P. ROTHWELL, Mineral Industry, I–XXXVI, 1892–1927, McGraw-Hill Book Co., New York. – Kupfer, Gewinnung, Gefügebau, chemische und physikalische Eigenschaften, Technologie, Krankheitserscheinungen. Übersetzung des Circular No. 13, Copper, des Bureau of Standards, Washington. Übersetzt von P. SIEBE. VDI-Verlag, Berlin 1926. *R. Hoffmann* (*E. Günther* †).

Kupferfarben. Die Verwendung von Kupferfarben ist im Lauf der Zeit stetig zurückgegangen, einerseits weil sie sich relativ teuer stellen, andererseits weil sie, zumal wenn sie Arsen enthalten, von hoher Giftigkeit sind, beides Nachteile, von denen viele ebenso oder nahezu gleich gute Ersatzstoffe frei sind. Die wichtigten grünen Kupferfarben, das Schweinfurtergrün und das SCHEELEsche Grün, sind bereits Bd. **I**, 588, 589, behandelt worden.

Blaue Kupferfarben.

Die wertvollsten blauen Kupferfarben bestehen aus Kupferhydroxyd bzw. -carbonat und eignen sich deshalb nicht für den Öl- und Lackanstrich, da sie starke Neigung zeigen, sich mit der Ölsäure zu verbinden. Mag nun diese Reaktion schneller oder langsamer vor sich gehen, in jedem Fall hat sie eine Änderung der rein blauen Färbung ins Grüne oder Grünliche zur Folge. Dagegen sind die Farben mit oder auf Kalk relativ gut haltbar. Ihre Deckkraft ist gering. Gegen äußere Einflüsse, namentlich Schwefelwasserstoff, sind sie recht empfindlich.

1. Bremerblau, die wichtigste blaue Kupferfarbe, besteht aus Kupferhydroxyd. Seine Nuance, ein zartes Himmelblau mit Stich ins Grünliche, kann in gleicher Reinheit durch andere Mineralfarben nicht erreicht werden. Ausgangsmaterial ist Kupfervitriol, der völlig rein, namentlich eisenfrei sein muß, andernfalls das erzielte Blau einen unangenehmen grünlichen Ton erhält, der die Ware unverkäuflich macht. Bei der Fabrikation ist ferner Wert auf reines, weiches Wasser zu legen. Es sind 2 Darstellungsverfahren in Gebrauch, das direkte und das indirekte. Bei ersterem, das wegen seiner größeren Einfachheit vorzuziehen ist, fällt man mit verdünnter Natronlauge aus der Vitriollösung ein basisches Sulfat aus, das man dann durch Behandlung mit stärkerer Lauge in das Hydroxyd überführt. Bei letzterem stellt man aus Vitriol mit Hilfe von Kochsalz und Kupfer ein basisches Oxychlorid her, das man dann gleichfalls mit Lauge „bläut". Vgl. auch L. VANINO, E. ENGLERT, Bergblau und Bremerblau (*Farben Ztg.* **29**, 1364 [1923/1924]).

a) Direktes Verfahren. Zum Ausfällen des basischen Kupfersulfats braucht man eine Natronlauge von höchstens 10^0 *Bé*, zum Bläuen eine Lauge von 28, höchstens 32^0 *Bé*. Die Fällung findet bei $13-15^0$, höchstens 20^0 statt, die Bläuung bei $10-15^0$. Man löst das Ätznatron abends in einem geräumigen, gußeisernen, emaillierten Kessel zu einer Lauge von $40-45^0$ *Bé* auf. Sie kühlt über Nacht ab und wird am nächsten Tage in einem andern Kessel auf die erforderliche Stärke verdünnt. Der Bottich, in dem man die Fällung vornimmt, soll so groß wie irgend zulässig sein, damit man das Auswaschen durch Zuführung beträchtlicher Wassermengen tunlichst beschleunigen kann. Man löst die berechnete Menge Kupfervitriol in möglichst wenig heißem Wasser, verdünnt mit kaltem Wasser, bis die Flüssigkeit eine Temperatur von $15-20^0$ angenommen hat, und gießt völlig kalte 10%ige Lauge so lange unter stetem Rühren hinzu, als noch ein Niederschlag hervorgerufen wird. Sowohl Überschuß von Lauge wie Vitriol muß vermieden werden. Mit großer Sicherheit kann man durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankaliumlösung den richtigen Moment erfassen. Bringt man eine Probe der Mischung auf weißes Filtrierpapier und betupft die um den Niederschlag sich bildende nasse Zone mit dem Reagens, so bildet sich an der Berührungsstelle ein braunroter Fleck von Ferrocyankupfer, solange die Flüssigkeit noch Kupfer gelöst enthält. Sobald die Reaktion gerade ausbleibt, rührt man noch $^1/_4{}^h$, läßt den apfelgrünen Niederschlag des basischen Kupfersulfats sich absetzen, was $1^1/_2-2^h$ Zeit erfordert, und hebert die Mutterlauge ab. Der Niederschlag darf keinesfalls länger als $8-10^h$ stehen. Die 28–30grädige Lauge wird ihm nun kübelweise unter lebhaftem Umrühren so rasch wie möglich zugefügt. Sobald sich eine Verstärkung der Bläuung bei Behandlung einer Probe mit Lauge nicht mehr feststellen läßt, unterbricht man deren Zusatz, fällt das Produkt in einem zu $^2/_3$ mit reinem kalten Wasser beschickten Auswaschbottich und wäscht es mindestens 3mal schnell und sorgfältig aus. Das Blau darf keinesfalls länger als $12-14^h$ liegen bleiben. Am besten wird es sofort filtriert, gepreßt, in längere Stücke geschnitten und bei etwa 35^0 in Trockenkammern getrocknet. In feuchtem Zustande färbt es sich leicht bei höherer Temperatur. Sobald es halbtrocken ist, kann man die Temperatur ohne Schädigung auf 55^0 steigen lassen. Das Blau ist spezifisch umso leichter, je intensiver seine Farbe ist. Hat bei der Arbeit die Farbe Schaden gelitten, z. B. schwarze oder

dunkle Flecke erhalten, so war das Auswaschen nicht sorgfältig genug vorgenommen worden, und das der Farbe noch anhaftende Natriumhydroxyd hat beim Trocknen durch Wasserentziehung schwarzes Kupferoxyd gebildet. Man muß das Blau dann in Schwefelsäure lösen und die erhaltene Vitriollösung von neuem verarbeiten. Aus 100 Tl. Vitriol und etwa 53 Tl. technischem Ätznatron gewinnt man etwa 40 Tl. Bremerblau.

b) Indirektes Verfahren. Das hier erforderliche basische Kupferoxychlorid erhält man durch Zusammenwirken von Vitriol, Kochsalz, Kupfer, Wasser und atmosphärischer Luft. Es entsteht durch Umsetzung des Vitriols mit Kochsalz zunächst Kupferchlorid, das sich mit dem Metall zu Kupferchlorür vereinigt. Letzteres geht dann durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in das grüne basische Oxychlorid über. Aus letzterem erhält man mit Natronlauge das Blau. Das Kupfer wird in Form von Blechabfällen verwendet. Sie werden, in gleichmäßige Stückchen zerschnitten, erst einige Stunden mit verdünnter Lauge, dann nach Abspülen mit warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen und in Rollfässern 10—12^h zur Erzielung einer blanken Oberfläche bewegt. 225 Tl. so gereinigter Abfälle werden ohne Verzug mit einer innigen, auf der Kugelmühle hergestellten und darauf mit Wasser zu einem steifen Brei angerührten Mischung von 222 Tl. Vitriol und 225 Tl. Kochsalz zusammengebracht. Die ganze Masse wird in flachen „Oxydierkästen" aus Eichenholz, die keinerlei Eisenteile enthalten dürfen, in 2—3 *cm* hoher Schicht ausgebreitet und alle 2—3 Tage einmal gründlich mit kupfernen oder hölzernen Schaufeln durchgearbeitet. Auf diese Operation ist besondere Sorgfalt zu verwenden, damit kein Kupferchlorür der Oxydation entgeht. Es würde bei der nachfolgenden Behandlung mit Lauge rotes oder gelbes Kupferoxydul liefern, das die Nuance der Farbe ungünstig beeinflußt. Am zweckmäßigsten stehen die Oxydierkästen in einem Keller, der eine mäßige, aber stets gleichbleibende Temperatur zeigt. In etwa 3 Monaten ist der Prozeß beendet, so daß man in einer angefeuchteten Probe durch Ferrocyankalium kein Kupfer in der Flüssigkeit mehr nachweisen kann. Jetzt trennt man durch Schlämmen in einem großen Bottich das Oxychlorid von dem sich schnell zu Boden setzenden Metall und gießt die Suspension noch durch ein feines Seidensieb, um gröbere Kupferteilchen zurückzuhalten. Geringe Mengen feinst verteilten Metalls werden durch etwas Salzsäure beseitigt. Man gibt auf 30 *kg* mäßig steifen Brei etwa $^1/_2$—1 *kg* Salzsäure 21° *Bé* zu, welche im Laufe von 3—4 Tagen das Kupfer in basisches Chlorid überführt. Dann wäscht man die Masse noch 1—2mal aus und filtriert sie. Läßt man den Brei noch 1—2 Wochen auf dem Filter liegen, so kann man ganz sicher sein, daß er kein Kupfer in Oxydulform mehr enthält. Ob die letztere Operation überhaupt nötig ist, kann man natürlich durch eine genaue Analyse leicht feststellen. Man rührt den Niederschlag nunmehr mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und nimmt Bläuung mit starker Natronlauge genau vor, wie oben beschrieben. Man kann auch schwächere Lauge (von 20° *Bé*) verwenden; muß aber dann die Suspension in letztere gießen (nicht umgekehrt!). Dann rührt man noch 2^h, läßt 24—36^h stehen, wäscht, filtriert, preßt und trocknet bei 35°. Verschneiden mit Gips, Bimsstein, Infusorienerde u. s. w. zwecks Herstellung geringerer Sorten muß vor dem Filtrieren der gebläuten und ausgewaschenen Farbe stattfinden.

2. Kalkblau, Neuwiederblau, ist nur noch selten im Handel anzutreffen. Es ist durch die viel intensiveren und ebenso echten Lacke aus Teerfarbstoffen verdrängt worden. Es wird aus Vitriollösung durch Kalkmilch gefällt und besteht im wesentlichen aus Kupferhydroxyd bzw. auch basischen Kupfersalzen im Gemisch mit Gips.

Man löst 125 *kg* Vitriol in heißem Wasser und verdünnt mit kaltem Wasser auf 5° *Bé*. Der Flüssigkeit fügt man eine Lösung von 13 *kg* Salmiak in heißem Wasser zu. Ferner löscht man 30 *kg* frisch gebrannten Kalk mit Wasser zu einem mäßig steifen Brei, läßt diesen einige Tage stehen, verdünnt und gießt die Kalkmilch durch ein feines Messingsieb, um Sand und Steinchen zurückzuhalten. Schließlich verreibt man sie auf einem Naßgang oder einer Trichtermühle, um sie möglichst gleichmäßig zu machen. Dann verdünnt man nochmals und gießt die Milch möglichst schnell in die Vitriollösung. Nach einigen Tagen ist die über dem Niederschlage stehende, intensiv blaue Flüssigkeit farblos geworden, und der anfänglich bemerkbare Ammoniakgeruch verschwindet. Man wäscht den Niederschlag 3—4mal aus und macht ihn in üblicher Weise fertig. Der Zusatz von Salmiak, der allgemein üblich ist, hat gar keinen Zweck. Man glaubt durch ihn eine intensivere Färbung erzielen zu können. Doch ist das nicht der Fall. Das durch das Ammoniak in Lösung gehaltene Kupferhydroxyd scheidet sich in dem Maße ab, wie das Ammoniak verdunstet. Den Namen Neuwiederblau führt das Produkt, wenn es in länglichen rechteckigen Stücken auf den Markt kommt, offenbar um andere Herkunft oder Darstellung vorzutäuschen. Die Farbe wird ausschließlich als Kalkfarbe verwendet und ist wenig ausgiebig. Kalkblau ist häufig mit Gips, Kreide u. s. w. verschnitten.

3. Bergblau soll eigentlich künstliches basisches Kupfercarbonat, einen Ersatz des Minerals (natürliches Bergblau, Kupferlasur, Azurit $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), enthalten, ist aber im wesentlichen auch nur Kupferhydroxyd und erreicht nicht annähernd das Feuer des Naturprodukts. Von den vielen bekanntgewordenen Vorschriften gibt die nachfolgende eine besonders feurige Farbe.

Man stellt zunächst eine Kupferchloridlösung her, indem man 150 *kg* Vitriol in 150 *kg* heißem Wasser löst und mit einer Lösung von 160 *kg* festem Calciumchlorid in 40 *l* heißem Wasser versetzt. Man trennt von ausgefälltem Gips und wäscht ihn aus. Weiter stellt man aus 100 *kg* gebranntem Kalk und 300 *kg* Wasser einen Kalkbrei, wie oben beschrieben, her und fügt 80 *kg* desselben der Kupferchloridlösung zu, indem man sich durch die Ferrocyankaliumprobe von der Vollständigkeit der Fällung

überzeugt. Das entstandene basische Kupferoxychlorid wird abfiltriert. Die Lösung enthält Calciumchlorid, das wieder zur Überführung von Vitriol in Kupferchlorid dienen kann. Die Bläuung des Oxychlorids wird am besten mit starker Natronlauge vorgenommen. Nach einer älteren Vorschrift von PAYEN verwendet man zum gleichen Zweck Kalkmilch und darauf Pottaschelösung und gibt später noch eine Mischung von Vitriol und Salmiak hinzu, wohl um einen etwaigen Überschuß von Kalk in Kalkblau überzuführen, ein kompliziertes und völlig überflüssiges Verfahren, weil das erzielte Produkt keinesfalls schöner ausfällt als das mit Lauge direkt erhaltene. Das so dargestellte Präparat, angeblich künstliches Bergblau, führt auch die Namen Bleu verdâtre, Cendres bleues en pâte u. a. m.

4. Neuwiederblau s. Kalkblau. 5. Ölblau ist Schwefelkupfer. Es ist eine schöne, leuchtend blaue Farbe. Sehr empfindlich, kann es nur mit Leinölfirnis, der die Farbe schützend einhüllt, verarbeitet werden.

Man erhält es, indem man blanke Kupferfeile oder -drahtstücke in siedenden Schwefel einträgt, bis dieser nahezu verschwunden ist. Reste anhaftenden Schwefels werden ev. durch Auskochen mit Natronlauge beseitigt und die Schwefelung nötigenfalls wiederholt, wenn die Farbe noch nicht das richtige Blau zeigt. Auch durch Erhitzen von 1 Tl. Kupferoxyd mit 1 Tl. Schwefel und 1/2 Tl. Salmiak bis zur Entzündung des Schwefels und ev. Wiederholen der Operation gewinnt man das Produkt. Seine Bedeutung ist gering.

Grüne Kupferfarben.

1. Berggrün ist gemahlener, natürlicher Malachit, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. In reinstem Zustande smaragd- bis apfelgrün gefärbt, gemahlen mehr oder weniger blaugrün. Die besten Sorten kommen aus Sibirien und Ungarn. Sie werden auf Naßmühlen oder trocken auf Mahlgängen vermahlen. Das Produkt ist etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, leicht in Säuren, zum Teil in Alkalicarbonaten und besonders Alkalibicarbonaten. Deckkraft und Widerstandskraft gegen Atmosphärilien sind gering.

Unter Berggrün versteht man auch ein künstlich durch Fällung von Vitriol- mit Alkalicarbonatlösung erhaltenes Präparat, meist mit Schwerspat, Zinkweiß oder Gips verschnitten. Es ist eine nicht glänzende Farbe, die mit Öl ein schönes, aber stark nachdunkelndes Grün liefert. Die Bezeichnung Berggrün oder Auersperggrün ist auch auf ein Produkt bezogen worden, daß durch Erhitzen von basischem Kupfercarbonat mit bis zur Hälfte seines Gewichts an Weinstein in wässerigem Brei erhalten wird.

2. Borkupfergrün ist Kupferborat (Bd. **II**, 558). 3. Braunschweigergrün gehört zu den sog. Kalkarsengrünen, die eine bläulichere Nuance zeigen als Schweinfurtergrün.

Man löst 75 *kg* eisenfreien Kupfervitriol in 250 *l* kochendem Wasser, setzt 1 1/2 *kg* Weinstein zu, kocht nochmals auf, verdünnt mit der 3–4fachen Menge kalten Wassers und läßt eine heiße Lösung von 150 *g* Arsenik, in 50 *l* Wasser mittels 0,75 *kg* calcinierter Soda gelöst, zufließen. Dazu gibt man eine dünne Kalkmilch, aus etwa 17–20 *kg* gebranntem Kalk bereitet, so lange hinzu, bis eine vollständige Fällung eingetreten ist. Der Niederschlag wird 3–4mal gewaschen, filtriert, gepreßt, in 4kantige Stücke geschnitten und bei niedriger Temperatur getrocknet. Ausbeute etwa 60 *kg*. Die Farbe kann mit Schwerspat verschnitten werden.

4. Casselmannsgrün ist ein basisches Kupfersulfat von lebhafter Nuance. 5. Elsnersgrün ist ein Gemisch von Bremerblau mit einem Gelbholz-Zinnlack.

Zur Darstellung versetzt man eine Vitriollösung mit einer beliebigen Menge eines wässerigen Gelbholzauszuges, gibt eine Lösung von 10–12 Tl. Zinnsalz hinzu und fällt mit Natron- oder Kalilauge. Man dekantiert, bläut den rückständigen Brei mit Ätzlauge nach, wäscht einige Male mit kaltem Wasser und trocknet bei 30°. Die Nuance ist umso grünlicher, je mehr Gelbholz verwendet wurde. Man kann auch frisches, gut ausgewaschenes Bremerblau mit einem Gelbholzlack mischen, um ein ähnliches Produkt zu erzielen.

6. Gentelesgrün ist zinnsaures Kupferoxyd. 7. Grünspan s. Bd. **IV**, 675, 676. 8. Hochgrün I ist ein Gemisch von 80 Tl. Schweinfurtergrün mit 20 Tl. Schwerspat, II von 60 Tl. Schweinfurtergrün mit 40 Tl. Schwerspat.

9. Kaisergrün ist ein Kalkarsengrün, das hinsichtlich seiner Verwendbarkeit zwischen dem Schweinfurtergrün und dem Neuwieder Kalkgrün steht. Es ist weder eine ausgeprägte Kalkfarbe, noch eine besonders gut deckende Ölfarbe. Man fällt die bei der Fabrikation des Schweinfurtergrüns (Bd. **I**, 588) abfallende Mutterlauge, welche außer Kupfer noch Essigsäure und Arsenik enthält, mit Kalkmilch, aus reinem Wienerkalk bereitet. Überschüssiger Kalk, der die Nuance trüben kann, ist zu vermeiden. Ein Zusatz von Schwerspat ist wohl stets vorhanden. Auch durch Mischen von Schweinfurtergrün mit Kalkarsengrün wird die Farbe bereitet.

Kalkarsengrüne entstehen wie das Kaisergrün durch Fällen von Schweinfurtergrünlauge mit Kalkmilch, die aus gewöhnlichem Maurerkalk erhalten wird. Sie werden nicht gewaschen, sondern direkt filtriert, gepreßt und in Form von Brocken oder länglichen, gleichmäßigen Stücken in den Handel gebracht.

10. Kirschbergergrün, Gemisch von Kaisergrün und Schwerspat.

11. Kuhlmannsgrün ist basisches Kupferchlorid, im Effekt dem Schweinfurtergrün nahekommend. Haltbarer und billiger als dieses, behält es seine rein grüne Farbe auch bei künstlicher Beleuchtung.

12. Kupferborat s. Borkupfergrün. 13. Malachit s. Berggrün. 14. Mitisgrün, Gemisch von Schweinfurtergrün und Kaisergrün. 15. Neugrün, Gemisch von Schweinfurtergrün, Kaisergrün, Neuwiedergrün, Schwerspat.

16. Neuwiedergrün ist Kalkarsengrün, sehr ähnlich dem Braunschweigergrün. Es sind viele Sorten im Handel, deren Ausgangsstoffe und Mengen aus folgender Tabelle ersichtlich sind:

	I	II	III	IV	V	VI
Kupfervitriol	75	64	64	64	50	50
Weinstein	1,5	–	–	–	–	1
Arsenik	2	12	10	6	5	10
Soda oder Pottasche calc.	7–9	–	–	–	50	40
Gewohnlicher Kalk	17	8	16	16	–	8
Schwerspat	20	30	30	30	30	30
Gips	10	–	–	–	10	10

Die einzelnen Operationen werden wie bei Darstellung des Schweinfurtergrüns vorgenommen, der Kalkzusatz wie bei der des Braunschweigergrüns.

17. Papageiengrün, Gemisch von Schweinfurtergrün, Chromgelb und Schwerspat.

18. Parisergrün, Gemisch von Schweinfurtergrün und Kaisergrün.

19. Patentgrün, Gemisch von Schweinfurtergrün, Kaisergrün und Chromgelb.

20. Persischgrün besteht aus Schweinfurtergrün, Kaisergrün, Schwerspat, Chromgelb.

21. SCHEELES Grün s. Bd. I, 589.

22. Schweinfurtergrün s. Bd. I, 588.

23. Ägyptischgrün, Kupfersilicat durch Fällen von Kupfersulfat mit Wasserglas erhalten und bei hoher Temperatur geglüht.

Rote Kupferfarben.

Vandycksrot, Ferrocyankupfer, $Cu_2Fe(CN)_6$, hat eine dunkelviolettrote Farbe mit einem Stich ins Bräunliche. Man erhält es durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Ferrocyankaliumlösung, nach einer andern Vorschrift durch Mischen einer Lösung von 37,5 *kg* Ferrocyankalium mit 3,75 *kg* Ammoniak und Fällen mit 23 *kg* Vitriol, gelöst in Wasser. Durch rote Eisenoxydfarben, die viel billiger und haltbarer sind, läßt sich der Körper in der Anstrichtechnik gut ersetzen. Er findet einige Anwendung in der Kunstmalerei. Fällt die Farbe bräunlich aus, so wird sie als Hatchettsbraun bezeichnet.

GUYARDS Violett (Kupferviolett) ist die Farbe, die man durch Fällung von Kupferammoniumsulfat mit Ferrocyankalium bei höherer Temperatur erhält.

Braune Farben.

1. Hatchettsbraun s. Vandycksrot.

2. Kupferbraun ist ein Gemisch von Kupferoxyd und Magnesiumoxyd, erhalten durch Fällung gemischter Lösungen von Kupfervitriol und Magnesiumsulfat mit Pottasche und Glühen des Niederschlags.

3. Kupferchromat, basisches, s. Bd. III, 394, 417.

Schwarze Farben.

Chromschwarz, s. Bd. III, 398, 417.

Literatur: G. ZERR und R. RUBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 3. Aufl., Berlin 1922. Union Deutsche Verlagsgesellschaft – H. WAGNER, Die Körperfarben. Stuttgart 1928. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

W. Siegel (G. Cohn).

Kupferlegierungen. Mit den weitaus meisten Metallen mischt sich Kupfer im flüssigen Zustande leicht und bildet daher mit ihnen auch im technischen Sinne Legierungen; beschränkte Mischbarkeit besteht nur gegenüber Eisen, Chrom und Blei (s. Legierungen). Eine sehr große Anzahl von Legierungen mit Kupfer als vorherrschendem Bestandteil sind technisch sehr wichtig; in erster Linie sind dies die Legierungen des Kupfers mit:

a) Zinn, die als Bronzen bezeichnet werden (s. Bd. II, 700);

b) Zink, d. i. Messing, Tombak, Gelbguß, Hartlot (s. Messing);

c) Zinn und Zink, häufig mit Bleizusatz, meist im Gußzustande verwendet und dann als Rotguß bezeichnet (s. Bronze, Bd. II, 700).

Von Legierungen des Kupfers – als vorherrschenden Bestandteils – mit weiteren Metallen sind technisch wichtig noch die folgenden:

d) Aluminium-Kupfer-Legierungen, als Aluminiumbronzen bezeichnet, enthalten meist 5–10% Aluminium und ähneln in ihrem Verhalten den eigentlichen (Zinn-) Bronzen; jedoch ist die härtende und verfestigende Wirkung des Aluminiums stärker als die des Zinns. Aluminiumbronzen schwinden aber stärker, und ihre Verfärbung an der Atmosphäre ist weniger schön als die der Zinnbronze. Aluminiumbronze soll einen sehr hohen Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Meerwasser, besitzen. Als Festigkeitseigenschaften finden sich folgende Angaben in der Literatur, die naturgemäß nur Beispiele sind, da die Eigenschaften durch Art des Gusses bzw. der Verarbeitung weitgehend beeinflußt werden (s. Legierungen).

Zusammensetzung *Cu* %	*Al* %	Zustand	Zugfestigkeit *kg/mm²*	Dehnung %
95	5	gegossen	24	53
93	7	„	25	66
90	10	„	31	6
94	6	gewalzt	46	74
92	8	geschmiedet	48	43
90	10	„	60	18

e) Nickel-Kupfer-Legierungen mit vorherrschendem Kupfergehalt werden im wesentlichen als Münzmetalle benutzt, u. zw. meist in der Zusammensetzung 75% Kupfer mit 25% Nickel. Bereits bei wenig über 20% Nickelgehalt sind diese Legierungen infolge der stark färbenden Kraft des Nickels weiß. Legierungen mit 25% Nickel und erst recht die mit noch höherem Gehalt werden daher vielfach und zweckmäßig zu den Nickellegierungen gerechnet; dies gilt insbesondere für Neusilber (s. d.). Nickelkupfer mit 15 oder 20% Nickel dient ferner zu Geschoßmänteln für Infanteriegeschoße sowie zum Plattieren von Stahlblech. Endlich sind wesentlich Legierungen mit höherem Nickelgehalt (meist 42–45%), die wegen ihres hohen elektrischen Widerstandes, kleinen Temperaturkoeffizienten und hohen Korrosionswiderstandes zu Drähten für elektrische Widerstände und Thermoelementen verwendet werden, zum Teil findet sich dabei noch ein Zusatz von Mangan.

Beispiele:

Name	*Cu* %	*Ni* %	Spez. Widerstand Mikroohm/*cm³*	Temperaturkoeffizient
Konstantan	60	40	50	$0,5 \times 10^{-5}$
Nickelin	68	32	43	$0,6 \times 10^{-4}$

Bemerkt sei dazu, daß unter der Bezeichnung Nickelin auch anders zusammengesetzte Legierungen in den Handel kommen (s. Nickellegierungen und Neusilber).

f) Mangan-Kupfer-Legierungen und Mangan-Zinn-Kupfer-Legierungen werden als Manganbronzen bezeichnet. Mangan wirkt einerseits desoxydierend, andererseits auch festigkeitssteigernd. Manganbronzen mit 5–6% Mangan sind sehr beständig gegen Korrosion und zeigen vor allem bei höheren Temperaturen (bis etwa 350°) einen verhältnismäßig geringen Abfall der Festigkeit; auch Mangangehalte von 12% und mehr kommen vor (Resistin mit rund 15% Mangan). Derartige Legierungen sollen seewasserbeständig sein. Wegen der guten „Warmfestigkeit“ ist

Mangankupfer mit 5—6% *Mn* zu Stehbolzen für Lokomotivkessel geeignet. Wie Nickel-Kupfer-Legierungen werden auch Mangan-Kupfer-Legierungen zu Widerstandsdrähten benutzt, wobei ein geringer Nickelgehalt vorteilhaft ist, z. B.:

Name	*Cu* %	*Mn* %	*Ni* %	Spez. Widerstand Mikroohm/*cm*³	Temperatur-koeffizient
Manganin	83	12	5	42	$0,1 \times 10^{-4}$
Resistin	85	15	—	51	$0,8 \times 10^{-5}$

Über magnetische Manganlegierungen s. HEUSLER-Bronze, Bd. VI, 136.

g) Ein geringer Siliciumzusatz (meist max. 0,05%) zu Kupfer — gegebenenfalls mit gleichzeitigem Zinngehalt — ergibt die sog. Siliciumbronzen, die hohe Festigkeit aufweisen und gelegentlich zu Telegraphendraht verarbeitet worden sind. Auch Silicium übt eine stark desoxydierende Wirkung aus.

h) Legierungen des Kupfers mit noch anderen Metallen werden in der Literatur erwähnt, ohne daß sie aber eine technische Bedeutung erlangt hätten. *E. H. Schulz.*

Kupferverbindungen. Für die außerhalb der Metallurgie liegenden zahlreichen Anwendungsgebiete sind die Kupferverbindungen natürlichen Vorkommens (s. Kupfer) teils aus Mangel an Reinheit, teils infolge ihrer Verbindungsform in der Regel nicht geeignet, so daß sie für diese Zwecke künstlich hergestellt werden müssen. Dies gilt im wesentlichen auch von der wichtigsten Kupferverbindung, dem Kupfervitriol, der vielfach als Rohmaterial für die Gewinnung der übrigen Verbindungen dient. Soweit diese an anderer Stelle abgehandelt sind, finden sich in der nachfolgenden Zusammenstellung entsprechende Hinweise, insbesondere sei auch auf das Stichwort Kupferfarben, Bd. VII, 227, verwiesen.

Kupferverbindungen finden, abgesehen von ihren eigentlichen Anwendungsgebieten, gleich dem metallischen Kupfer (Naturkupfer C, s. Bd. II, 700) als Katalysatoren (s. Katalyse, Bd. VI, 436) in der organischen Chemie Verwendung. Weitere Verwendungen beruhen auf der antiseptischen sowie insekticiden und fungiciden Wirkung der Verbindungen. Vgl. z. B. H. FAES und M. STAEHELIN, Action cryptogamicide comparée des sels de cuivre, de nickel, de zinc, de fer et de l'aluminium, Lausanne 1925, sowie Schädlingsbekämpfung. Wegen ihrer Giftigkeit verlangen Kupferverbindungen Vorsicht im Umgang.

Kupfervergiftung. Die unlöslichen Verbindungen des Kupfers und dieses selbst wirken nur giftig, wenn sie vom Organismus in eine lösliche Form übergeführt werden. In dieser können sie in kleinen Mengen resorbiert werden und gelangen dann zum Teil durch Darm, Nieren und den Speichel zur Ausscheidung, zum Teil werden sie in den großen Drüsen (Leber, Pankreas) abgelagert. Kupfervergiftungen sind äußerst selten, weil viel kleinere Gaben als toxische unfehlbar zu Erbrechen führen, das auf einer Reizung der Magennerven beruht. Die Symptome der Vergiftung sind die einer Magen- und Darmentzündung. Meist endet sie mit Genesung, manchmal infolge ausgedehnter Verätzung der Schleimhaut des Verdauungstractus tödlich. Von Kupferacetat und -sulfat, mit denen fast ausschließlich Vergiftungen vorkommen, können 0,5 *g* toxisch wirken. Die tödliche Dosis wird sehr verschieden angegeben (2—3 *g*). Ob eine chronische Vergiftung vorkommt, ist zweifelhaft. Sicher ist, daß vielmonatige, tägliche Zufuhr sehr kleiner und selbst medizinaler Kupfermengen den Organismus nicht schädigt. Die in den Konserven zum Grünen verwendete Kupfermenge ist gleichfalls ohne Gefahr für den Menschen. Die Behandlung beschränkt sich auf die Entleerung des Magens, sofern das die Natur verabsäumt haben sollte, und auf Verabreichung schleimiger, einhüllender Mittel (Milch, Eiweiß), welche den Reiz auf die Schleimhaut mildern.

Analytisches. Zum Nachweis von Kupferverbindungen dienen eine Reihe empfindlicher Reaktionen, so die Blaufärbung durch Ammoniak, mit der man $^1/_{25}$ *mg Cu* in 1 *cm*³ nachweisen kann, der braune Niederschlag von Ferrocyankupfer, den man mit Ferrocyankalium erhält ($^1/_{200}$ *mg*), gelber Niederschlag mit xanthogensaurem Kalium ($^1/_{900}$ *mg*), die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Pyrogallol in kalt gesättigter Lösung von Natriumsulfit liefert mit Kupferlösungen eine blutrote Färbung von äußerster Intensität. Die quantitative Bestimmung s. unter Kupfer und Kupfervitriol sowie *Lunge-Berl* 2, 324 ff. Neuerdings hat F. EPHRAIM (*B.* 63, 1928 [1930]) gezeigt, daß mit Salicylaldoxim *Cu* von allen anderen Metallen in saurer Lösung quantitativ abzuscheiden ist.

1. Kupferacetat, Grünspan, s. Bd. V, 675.

Kupferacetatarsenit, Schweinfurtergrün (Bd. I, 588), kann man durch Erwärmen mit Leim- oder Eiweißlösung unter Zusatz von Ätzalkalien wasserlöslich machen (CH. FABRIK SCHWEINFURT G. M. B. H., *D. R. P.* 281 752). Die Flüssigkeit soll zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen dienen.

2. ***Kupferborate***, s. Bd. II, 558. Die aus Kupfersulfat und Borax durch Fällung hergestellten Cupriborate sollen zur Bekämpfung von Getreideschädlingen dienen.

3. ***Kupferbromide.*** *a)* Kupferbromür, Cuprobromid, *CuBr*, bildet farblose, durchsichtige Tetraeder, die sich namentlich in feuchtem Zustande allmählich grünlich, am Sonnenlicht deutlich blau färben. *Schmelzp.* 483°; *Kp.* 1345°; *D* 4,72. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, in letzterer unter Bildung von Hydrobromid, ferner in Lösungen von Natriumchlorid, Natriumthiosulfat, Kaliumbromid. Ebenso ist Kupferbromür löslich in wässerigem Ammoniak unter Bildung von Cuproamminen.

Zur Darstellung leitet man Schwefeldioxyd in eine heiße verdünnte Lösung gleichmolekularer Mengen von Kupfersulfat und Kaliumbromid oder Natriumbromid, wäscht den Niederschlag mit wässeriger Schwefeldioxydlösung und trocknet ihn möglichst schnell (B. LEAN, W. H. WHATMOUGH, *Journ. chem. Soc. London* **73**, 148 [1898]; G. BODLÄNDER und O. STORBECK, *Ztschr. anorgan. Chem.* **31**, 459 [1902]). Eine für manche Zwecke direkt verwendbare Lösung der Verbindung erhält man durch Erhitzen von (1/2 *Mol.-Gew.*) Kupfersulfat mit (3 *Mol.-Gew.*) Kaliumbromid, Kupferspänen, besser noch molekularem Kupfer oder Naturkupfer *C* und verdünnter Schwefelsäure bis fast zur Entfärbung (T. SANDMEYER, *B.* **17**, 2652 [1884]). Man kann auch fein verteiltes Kupfer bei Gegenwart von Wasser mit Brom reagieren lassen. Die Substanz dient zum Austausch der Aminogruppe aromatischer Basen gegen Brom über die Diazoverbindung (T. SANDMEYER, *B.* **17**, 2652 [1884]).

b) Kupferbromid, Cupribromid, $CuBr_2$, bildet wasserfrei schwarze, sehr zerfließliche Krystalle. *Schmelzp.* 498°, *Kp* 861–954°. Löslich in Aceton und Pyridin. Gibt bei Rotglut die Hälfte seines Broms ab. Man erhält die Verbindung durch Behandlung von metallischem Kupfer mit überschüssigem Brom und Wasser unter Kühlung oder durch Eindampfen einer Lösung von Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in Bromwasserstoffsäure bei darauffolgendem Trocknen. Krystallisiert auch mit 2 *Mol.* oder 4 *Mol.* Wasser in langen grünen Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser. Kupferbromid dient zur Herstellung photographischer Verstärker (*Agfa, D. R. P.* 201 168), ferner zum Ersatz des Jods organischer Verbindungen durch Brom.

4. ***Kupfercarbonate.*** Neutrales Cupricarbonat ist nicht bekannt, die basischen Salze s. auch unter Kupferfarben. Die Herstellung erfolgt, außer nach den dort angegebenen Verfahren, durch Einbringen eines trockenen Gemisches von Kupfersulfat und Soda in Wasser (*A. P.* 1 521 611), durch Fällen von Kupfersulfat mit Calciumcarbonat (*A. P.* 1 552 029) oder auf elektrolytischem Wege (*A. P.* 1 565 367, *D. R. P.* 431 436). Natürliches basisches Carbonat (Kupferlasur, Bergblau) findet in der Feuerwerkerei Anwendung zum Blaufärben von Leuchtsätzen (Bd. V, 334). Künstliche Kupfercarbonatbrühe, gewonnen aus 0,4–0,7 *kg* Kupfervitriol, 0,4–0,7 *kg* Soda und 100 *l* Wasser, wird zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen gebraucht. Als Bestandteil von Saatgutbeizen dient Kupfercarbonat nach den *A. P.* 1 612 303 und 1 711 545. Nach einem Bericht des U. S. DEPARTEMENT OF AGRICULTUR (*Chemische Ind.* **1928**, 497) wird es mit großem Erfolge zur Bekämpfung des Weizenstinkbrandes verwendet und bietet bei lagerndem Getreide einen guten Schutz vor Kornwürmern und Mäusen. Verwendung von Kupfercarbonat als Messingschwärze s. Metallfärberei.

Kupfercarbonat-Ammoniak, $CuCO_3 + 2NH_3$, dunkelblaue Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, wird durch Sättigen einer Mischung von 50 *Vol.-Tl. konz.* Ammoncarbonatlösung und 10 *Vol.-Tl.* Ammoniakwasser (*D* 0,9) mit (etwa 6 Tl.) basischem Kupfercarbonat erhalten (D. W. HORN, *Amer. Chem. Journ.* **39**, 215 [1908]) und wurde vorgeschlagen zum Lösen von Cellulose für die Darstellung von künstlicher Seide (Bd. VII, 52) (DREAPER, *F. P.* 373 088; E. BRONNERS, M. FREMERY & J. URBAN, *D. R. P.* 119 230). Die Verbindung wird ferner therapeutisch verwendet, z. B. gegen Neuralgien, gegen Phosphorvergiftung. Zur Verwendung als insekticides Mittel soll sie hergestellt werden durch Vermischen von festem Kupfercarbonat und Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Soda, Ätzkalk u. dgl. (*A. P.* 1 589 644).

5. ***Kupferchlorat***, $Cu(ClO_3)_2$, s. Bd. III, 298.

6. ***Kupferchloride.*** *a)* Kupferchlorür, Cuprochlorid, *CuCl*, natürlich als Nantokit vorkommend, bildet weiße, glänzende Tetraeder, die sich namentlich in feuchtem Zustande an der Luft schnell unter Bildung von Oxychloriden grünlich

färben. *Schmelzp.* wird zwischen 415° und 440°, *Kp* zwischen 954° und 1054° angegeben. *D* 3,617, für das geschmolzene Salz *D* 2,678. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure, löslich in kalter Salzsäure, in Lösungen der Alkalichloride, in Ammoniak und Pyridin. Die anfangs farblose ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft bald unter Oxydation blau. Aus der *konz.* salzsauren Lösung wird die Verbindung durch Wasser ausgefällt. Die salzsaure Lösung wirkt kräftig reduzierend.

Zur Darstellung leitet man Schwefeldioxyd in eine gesättigte Lösung von 2,25 Tl. Kupfervitriol und 1 Tl. Kochsalz ein und wäscht den krystallinischen Niederschlag mit schwefeldioxydhaltigem Wasser (oder besser Eisessig) aus (F. WÖHLER, *A.* **130** 373 [1864]; M. ROSENFELD, *B.* **12**, 954 [1879]). Oder man erwärmt 42 Tl. krystallisiertes Kupferchlorid, 500 *Vol.-Tl.* Salzsäure (*D.* 1,175) und 100 Tl. Wasser mit ausgeglühtem Kupferblech bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad, gießt in 2000 Tl. Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und Alkohol und trocknet ihn möglichst schnell (M. GRÖGER, *Ztschr. anorg. Chem.* **28**, 154 [1901]). Schließlich kann man auch ein Gemisch von 1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. Kupferdrehspänen oder besser fein verteiltem Kupfer, 2 Tl. Kochsalz und 10 Tl. Wasser bis zur Entfärbung erhitzen und dann in 15—20 Tl. Wasser, dem 1—2% Essigsäure zugesetzt sind, gießen (DENIGÈS, *Compt. rend. Acad. Sciences* **108**, 567 [1889]). Das erste Verfahren ist am billigsten und für fabrikmäßige Darstellung am besten geeignet. Elektrolytische Darstellung s. H. M. GRANIER, *D. R. P.* 156 354. Herstellung aus Kupfererzen, Legierungen und Abfällen s. A. BARTH, *D. R. P.* 395 434 [1920], 413 401 [1924].

Kupferchlorür dient zum Reinigen von Acetylen (Frankolin, Bd. **I**, 153). Seine Lösungen in Salzsäure und Ammoniak werden zur Absorption von Kohlenoxyd in der Gasanalyse gebraucht (s. Bd. **VI**, 585) und können zur Darstellung von reinem Kohlenoxyd dienen. Die Verbindung ist ferner zum Denitrieren von Kunstseide vorgeschlagen worden (H. RICHTER, *D. R. P.* 125 392, 139 442, 139 899). Man braucht sie weiter zur Darstellung aromatischer Chlorverbindungen aus den entsprechenden Aminoderivaten, indem man die NH_2-Gruppe über die Diazogruppe gegen Chlor austauscht (SANDMEYERsche Reaktion, s. Bd. **III**, 331), als Katalysator bei der Herstellung von Ameisensäure aus CO, NH_3 und H_2O (A. DUBOSC, *Rev. des produits chim.* **27**, 433 [1924]). Verwendung für Gaselemente s. E. ANDREAS, *Ztschr. Elektrochem.* **3**, 188 [1896]. Zur Schädlingsbekämpfung *D. R. P.* 422 912.

b) Kupferchlorid, Cuprichlorid $CuCl_2$. Die wasserfreie Substanz ist eine dunkelbraune, zerfließliche, amorphe Masse, leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Pyridin, Äthylformiat und Aceton. *Schmelzp.* 498°. Sie wird durch Entwässern des Dihydrats bei 110—150° im Chlorwasserstoffstrom erhalten.

$CuCl_2 + 2H_2O$ bildet grüne, an der Luft zerfließliche, prismatische Krystalle, die bei etwa 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen. *D* 2,47. In 100 Tl. gesättigter Lösung sind gelöst bei:

−20°	0°	20°	40°	60°	80°	100°
37,0	41,4	43,5	45,6	47,7	49,8	51,9 Tl. Salz.

1 Tl. löst sich bei 20° in 7,3 Tl. Methylalkohol und 11,6 Tl. Alkohol (95grädig).

Die Lösung in sehr wenig Wasser ist dunkelbraun gefärbt; sie wird beim Verdünnen erst grün, dann blaßblau. *Konz.* Salzsäure färbt sie durch Wasserentziehung gelb. Zur Darstellung löst man 1 Tl. Kupferoxyd oder 1,4 Tl. basisches Kupfercarbonat in 4 Tl. 25%iger Salzsäure und dampft zur Krystallisation ein. Man kann das Salz in Lösung erhalten durch Umsetzung berechneter Mengen Kupfervitriol und Bariumchlorid, beide in Wasser gelöst, und Dekantieren vom ausgefälltem Bariumsulfat. Kupferchlorid ist Zwischenprodukt bei der chlorierenden Röstung von Kupfererzen (Bd. **VII**, 185). Seine sonstige technische Verwendung ist gering. Es dient zur Fabrikation von basisch chromsaurem Kupferoxyd (Bd. **III**, 394). Es ist Katalysator im DEACON-Chlorprozeß (Bd. **III**, 220). Es ist das wirksame Oxydationsmittel bei Herstellung des Methylvioletts. Auf der Bildung von Anilinschwarz beruht seine Anwendung bei der Herstellung unverlöschlicher Schriftzüge: Man löst einerseits 1,1 Tl. Kupferchlorid, 2,1 Tl. Natriumchlorat und 1,1 Tl. Salmiak in 12 Tl. Wasser, andererseits 24 Tl. Anilinsalz in 40 Tl. Wasser und mischt unmittelbar vor dem Gebrauch 1 Tl. der ersten Lösung mit 4 Tl. der zweiten Lösung. Anwendung in der Feuerwerkerei s. Bd. **V**, 334.

Kupferammonchloridlösung dient zum Nachweis von Kohlenstoff und Phosphorseigerungen im Schmiedeeisen.

c) Kupferoxychloride, $Cu_3Cl_2O_2$ und $Cu_4Cl_2O_3$, sind nur unvollkommen erforscht. Ersteres entsteht z. B. aus Kupferchlorid durch unvollständige Zersetzung mit Alkalilauge, mit Kalium- oder Magnesiumcarbonat (*Austr. P.* 22518 [1925]), letzteres – mit verschiedenem Krystallwassergehalt – durch Digestion von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat oder Natriumacetat. Kupferoxychloride dienen zur Darstellung von Bremerblau und ähnlichen Kupferfarben (s. Bd. VII, 227). Als Schädlingsbekämpfungsmittel kommt Kupferoxychlorid in Italien unter dem Namen Caffaropaste, Caffaropulver in den Handel. Die Herstellung und Verwendung (zum Teil im Gemisch mit anderen Substanzen) zur Schädlingsbekämpfung beschreiben die *D. R. P.* 415 563, 403 782; *Schweiz. P.* 92565, 92566, 93151 (*Zus. P.* zu 62748); *Ö. P.* 93940; *F. P.* 580 109, 655 157. Verwendung als Beizmittel für Saatgut s. *Ö. P.* 105 704.

7. Kupferchromate. *a)* Neutrales Kupferchromat, $CuCrO_4$, wird durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Kaliumchromat als gelbbrauner Niederschlag erhalten. Über wasserfreies Kupferchromat (Chromschwarz) s. Chromfarben, Bd. III, 398. *b)* Basisch chromsaures Kupferoxyd s. Bd. III, 394.

c) Kupferammonchromat, in der Technik häufig als chromsaures Kupfer bezeichnet, entsteht, wenn man in die kochende Lösung von 1 Tl. Kaliumbichromat in 20 Tl. Wasser 2 Tl. Kupfervitriol einträgt, eine warme Lösung von 1 Tl. Soda in 2 Tl. Wasser zugibt und den gründlich mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschenen braunen Niederschlag von Kupferchromat in möglichst wenig Ammoniak (*D* 0,91) löst. Es diente zusammen mit Gelb- und Blauholzabkochungen zur Erzeugung olivgrüner Farbtöne auf Wolle und Baumwolle.

8. Kupfercyanide. *a)* Kupfercyanür, Cuprocyanid, *CuCN*, stellt ein weißes Pulver oder monokline Prismen dar, unter Rotglut schmelzend und sich in heller Rotglut unter Abscheidung von Kupfer zersetzend. Unlöslich in Wasser, verdünnter Schwefelsäure und kalter verdünnter Salzsäure. Die farblose Lösung in wässerigem Ammoniak wird an der Luft schnell blau. Löst sich auch in Lösungen von Ammonsalzen und Alkalicyaniden zu komplexen Doppelsalzen. Zur Darstellung fällt man eine mit Schwefeldioxyd oder Sulfit versetzte Kupfervitriollösung mit Kaliumcyanid. Unterläßt man den Zusatz des Reduktionsmittels, so verliert man die Hälfte des vorhandenen Cyans in Form von Dicyan.

Das Doppelsalz *CuCN·KCN* krystallisiert in farblosen Säulen, Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, zersetzt es sich mit kochendem. Das Doppelsalz *CuCN·3KCN* bildet farblose, luftbeständige monokline Säulen, leicht löslich in Wasser. Aus seiner *konz.* Lösung wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, wohl aber zum Teil aus sehr verdünnter Lösung.

Kupfercyanür und seine Doppelsalze (Kaliumkupfercyanür, Trisalyte [Kaliumkupfercyanür und Kaliumsulfit]) werden in der Galvanostegie zum Verkupfern verwendet (Bd. V, 492 ff.). Sie eignen sich ferner zum Ersatz der Aminogruppe aromatischer Verbindungen durch das Cyanradikal über die Diazoverbindung (s. z. B. Darstellung von o-Cyanphenylthioglykolsäure aus o-Aminophenylthioglykolsäure, *Kalle D. R. P.* 184 496).

b) Kupfercyanid, Cupricyanid, $Cu(CN)_2$, fällt als braungelber Niederschlag aus, wenn man zu überschüssiger neutraler Kupfervitriollösung Blausäure oder Kaliumcyanidlösung zusetzt. Die Verbindung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Kupfercyanürcyanid, $2CuCN \cdot Cu(CN)_2$ über, das sich beim Kochen mit der Lauge unter Entbindung von Dicyan in Kupfercyanür verwandelt. Ohne technische Bedeutung.

9. Kupferjodür, Cuprojodid, *CuJ*, (vgl. Bd. VI, 294), natürlich als Marshit vorkommend, ist ein weißes, krystallinisches, aus Tetraedern bestehendes Pulver. *Schmelzp.* 590° (601°; 628°); $D_4^{15,5}$ 5,631. Es färbt sich beim Erhitzen dunkelrot, dann braun und schließlich schwarz, um beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in heißer *konz.* Salzsäure, löslich in Ammoniak und Kaliumjodidlösung. Zur Darstellung fällt man eine mit Schwefeldioxyd versetzte Lösung von Kupfervitriol mit Kaliumjodid. Dabei fällt die Hälfte des Jods als Kupferjodür aus; die andere Hälfte wird

freigesetzt nach der Gleichung $2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,CuJ + 2\,K_2SO_4 + J_2$. Oder man löst 20 Tl. Vitriol und 25 Tl. Ferrosulfat in 500 Tl. Wasser und fällt mit einer Lösung von 14 Tl. Kaliumjodid in 150 Tl. Wasser. Ausbeute 15 Tl. Nach der ersten Methode stellte man früher z. B. Kupferjodür aus den Mutterlaugen des Kalisalpeters dar, um es in freies Jod oder reines Kaliumjodid überzuführen (Bd. VI, 280). Seine Doppelverbindung mit Quecksilberjodid dient als „Thermoskop" (Bd. VI, 295).

10. ***Kupfernitrat,*** Cuprinitrat, $Cu(NO_3)_2$, ist ein weißes, etwas grünstichiges Krystallmehl. Es krystallisiert aus Wasser über 26° mit $3\,H_2O$ in tiefblauen, luftbeständigen Säulen vom *Schmelzp.* 114,5°, unter 26° mit $6\,H_2O$ in blauen, sehr zerfließlichen Tafeln vom *Schmelzp.* 26,4°, die oberhalb dieser Temperatur in Wasser und das Trihydrat zerfallen. Gibt beim Erhitzen zunächst basische Salze, schließlich Kupferoxyd hinterlassend. Zur Darstellung löst man Kupferhammerschlag, Kupferoxyd oder metallisches Kupfer in mäßig verdünnter Salpetersäure, z. B. 13 Tl. Kupfer in 100 Tl. 25%iger Säure, und dampft die neutrale Lösung in Kupferkesseln ein. Die Verbindung dient als keramische Farbe (Bd. IV, 837), zum Brünieren von Eisen, zum Schwarzfärben von Kupfer (s. Metallfärbung), als Tinte auf Weißblech.

Das technische krystallisierte Kupfernitrat soll 22% *Cu* und höchstens 0,1% *Fe*, das technisch reine krystallisierte Kupfernitrat 26,25% *Cu* und kein *Fe*, das technische basische entwasserte Kupfernitrat 55,5% *Cu* und höchstens 0,1% *Fe* enthalten.

Kupferammonnitrat, $Cu(NO_3)_2 + 4\,NH_3$, blaue, rhombische, verwachsene Nadeln, leicht löslich in Wasser, beim Erhitzen heftig verpuffend. Darstellung aus Kupfernitrat mit überschüssigem Ammoniak (W. Horn, *Amer. Chem. Journ.* **39**, 216 [1908]). Verwendung in der Feuerwerkerei (Bd. V, 337).

11. ***Kupferoxalate.*** *a)* Cuprooxalat, $Cu_2C_2O_4$. Weißer, sich leicht blaugrün verfärbender Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak, erhalten durch Fällung einer salzsauren Kupferchlorürlösung mit Oxalsäure oder Kaliumoxalat. *b)* Cuprioxalat, $CuC_2O_4 + H_2O$, hellgrünblaues oder hellblaues, amorphes, unfühlbares Pulver. Verliert bei 80–90° $^1/_2$ *Mol.* Wasser, bei 95–106° $^3/_4$ *Mol.*, den Rest bei weiterem Erhitzen nicht ohne Zersetzung; unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Salzsäure und mit blauer Farbe in Ammoniak; wird auch von neutralen Alkalioxalatlösungen aufgenommen. Es entsteht aus Cuprisalzlösungen durch Fällung mit Oxalsäure oder besser mit nicht überschüssigen normalen Alkalioxalatlösungen.

12. ***Kupferoxyde.*** *a)* Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cu_2O, kommt natürlich als Cuprit, Rotkupfererz, Kupferblüte, Chalcotrichit, Ziegelerz, Kupferpecherz vor. Die Kupferasche der Walzwerke enthält durchschnittlich 75% Kupferoxydul und 25% Kupferoxyd. Künstlich erhalten, ist Kupferoxydul ein karminrotes hexaedrisches oder dodekaedrisches Krystallpulver. *D* 5,881; 5,749. Schmilzt bei Rotglut. Unlöslich in Wasser, farblos löslich in Ammoniak. Wird von Salzsäure in Kupferchlorür übergeführt, zerfällt mit kalter 10%iger Salpetersäure in Kupfer und Cuprinitrat. Es färbt Glasflüsse rot (Aventuringlas), Emaille karminrot und wird von metallischem Kupfer in größerer Menge gelöst (feste Lösung, Bd. V, 160).

Zur Darstellung auf trockenem Wege glüht man ein Gemisch von 4 Tl. Kupferfeile und 5 Tl. Kupferoxyd im bedeckten Tiegel oder schmilzt (J. Liebig und F. Wöhler, *Poggendorf Ann.* **21**, 581) ein Gemisch von 3 Tl. trockenem Natriumcarbonat mit 5 Tl. Kupferchlorür bei mäßiger Hitze: $2\,CuCl + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + Cu_2O + CO_2$, und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Darstellung auf nassem Wege: Man löst 1 Tl. Traubenzucker in 30 Tl. Wasser, setzt 2–3 Tl. Seignettesalz und (etwa 20 Tl.) Natronlauge hinzu; dazu kommt eine Lösung von 1 Tl. Kupfervitriol in 30 Tl. Wasser. Die klare blaue Flüssigkeit erwärmt man bis zur Beendigung der Reduktion auf dem Wasserbade und wäscht das abgeschiedene Kupferoxydul mit Wasser, Alkohol und Äther aus (s. auch J. Löwe, *Ztschr. analyt. Chem.* **22**, 495 [1883]). Auch Natriumhydrosulfit ist als Reduktionsmittel sehr geeignet (L. Moser, *Ztschr. anorgan. Chem.* **64**, 208 [1909]). In kolloidaler Form gewinnt man die Verbindung, wenn man die Reduktion des Kupfervitriols bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mit Hydroxylamin oder Hydrazin vornimmt (C. Paal und A. Dexheimer, *B.* **47**, 2195 [1914]).

Für die Herstellung von Kupferoxydul in technischem Maßstabe hat sich besonders das elektrochemische Verfahren eingeführt, das auf dem von R. Lorenz (*Ztschr. anorgan. Chem.* **12**, 438 [1896]) angegebenen Prinzip beruht. Unter Benutzung von Alkali- oder Erdalkalihalogenid als Elektrolyt geht von einer Kupferanode z. B. Cu_2Cl_2 in Lösung und wird von dem kathodisch gebildeten $NaOH$ ausgefällt (u. zw. in der Kälte als Hydroxydul, in der Wärme als Oxydul) unter Regenerierung des Elektrolyten. Das *D. R. P.* 384 965 [1920] (F. M. Köhler) be-

schreibt eine Anordnung mit einer in konstantem Umlauf befindlichen *NaCl*-Lösung, Anode aus dicht gewalztem Kupfer und einer aus Kupfer, Chrom und deren Oxyden hergestellten Kathode. Das *D. R. P.* 440 755 [1923] (*I. G.*, Erfinder: G. JANTSCH, F. BENCKER) schützt den Zusatz von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd zum Elekrolyten, wodurch der Farbton des Produktes von Gelbrot bis Blaurot geändert werden kann. Bevorzugt werden blaustichige rote Töne. Kupferoxydul dient in reiner Form oder als Kupferhammerschlag zum Rotfärben von Glas und Emaille (Bd. **IV**, 835), auf feuchtem Wege gewonnen in Kaliumcyanidlösung zur galvanischen Verkupferung (Bd. **V**, 492), zur Schädlingsbekämpfung und besonders als Anstrichfarbe (für Schiffsböden).

b) Kupferoxyd, Cuprioxyd, CuO, kommt natürlich als Tenorit und Melakonit vor und ist neben Kupferoxydul (s. o.) ein Bestandteil der Kupferasche (Kupferhammerschlag). Das Mineral krystallisiert triklin; das künstlich dargestellte Produkt ist ein braunschwarzes bis schwarzes, schwach hygroskopisches Pulver (Körner, Schuppen), das ohne Dissoziation nicht unter 1233° schmilzt. Es zersetzt sich aber beim Erhitzen, z. B. nach der Gleichung $4\,CuO = 2\,Cu_2O + O_2$, und der *Schmelzp.* des eutektischen Gemisches mit Cu_2O ist etwa 1080°. Bei etwa 1400° ist Cuprioxyd flüchtig; im Lichtbogen zersetzt es sich in Metall und Sauerstoff. Durch Wasserstoff wird es, je nach der Herstellung und besonders der angewandten Entwässerungstemperatur, bei Temperaturen zwischen 90° und 200°, durch Kohlenoxyd bei 83 bis 160° leicht zu Metall reduziert; ebenso wirken Dämpfe von Methylalkohol sowie andere organische Substanzen. Die Reduktion durch Kohle findet je nach der Art des Präparates und der Kohle bei 390–430° statt. Die Darstellung geschieht auf trockenem oder nassem Wege. Im ersten Falle glüht man Kupfer in Form von Schnitzeln, Spänen, Blech oder Draht andauernd an der Luft oder erhitzt Kupfernitrat bis zur völligen Zersetzung. Das für therapeutische Zwecke bestimmte Präparat soll durch Glühen von Kupfercarbonat gewonnen werden. Auf nassem Wege erhält man Kupferoxyd, wenn man zu heißer Vitriollösung verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gibt und die Flüssigkeit mit dem ausgefällten Kupferhydroxyd so lange kocht, bis der Niederschlag schwarz geworden ist. Dann folgt gründlichstes Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen bei mindestens 100°. Auch durch Elektrolyse von Natronlauge mit Kupferanode, oder von $KClO_3$-Lösung zwischen Kupferelektroden bei 93° kann Cuprioxyd hergestellt werden. Kolloidales Kupferoxyd, schwarze Lamellen, die sich in Wasser mit schwarzer, im durchfallenden Licht brauner Farbe lösen, erhält man, wenn man die Darstellung bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium vornimmt (C. PAAL und W. LENZE, *B.* **39**, 1547 [1906]; C. PAAL, *B.* **35**, 2208 [1902]) oder auf anderen Wegen (H. LEY und E. WERNER, *B.* **39**, 2177 [1906]; THE SVEDBERG, *B.* **39**, 1714 [1906]).

Kupferoxyd findet Verwendung in der Glas- und Emaillefabrikation zur Erzielung grüner und blauer Farbtöne (Bd. **IV**, 414, 415, 819, 822, 824, 832, 835), zu Edelsteinnachahmungen (Bd. **IV**, 121), mit Zinnoxydul zusammen für Gewinnung von Kupferrubinglas (Bd. **V**, 775); zur Verkupferung von Aluminium (Bd. **V**, 506), zum Entschwefeln des Erdöls (Bd. **IV**, 550). Als Katalysator dient es z. B. beim Aufschließen von Chromeisenstein und bei Reduktionen organischer Verbindungen mit Wasserstoff (W. IPATJEW, *B.* **42**, 2089 [1909]). Von seiner oxydierenden Kraft macht man bei der Reinigung von Wasserstoff Gebrauch, bei der Verbrennung organischer Substanzen (Elementaranalyse) und zur Darstellung organischer Präparate (s. Darstellung aromatischer Oxysäuren aus Kresolen, Bd. **VI**, 812). Man braucht Kupferoxyd ferner zur Bekämpfung der Kartoffelkrankheit (*Chem.-Ztg. Repert.* **15**, 184 [1891]). In der Medizin verwendet man es in Form von Salben bei Drüsengeschwülsten, Gelenkentzündungen, Hornhauttrübungen und innerlich als Bandwurmmittel.

c) Kupferhydroxyd, Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, zweifellos polymolekular (A. WERNER, *B.* **40**, 4445 [1907]), ist in feuchtem Zustande ein gelatinöser blauer Niederschlag; trocken bildet es ein sehr voluminöses amorphes Pulver oder grünlichblaue zerbrechliche Stücke von muscheligem Bruch, wenn

man es durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit Alkalilauge gewonnen hat. Es löst sich leicht in Säuren und in Ammoniak, bei Gegenwart von Traubenzucker, Glycerin oder weinsauren Salzen auch in Natronlauge. Als grobkörnigen Niederschlag oder auch in durchsichtigen Krystallen erhält man es, wenn man zu siedender Kupfervitriollösung so lange 25%iges Ammoniak zutropft, bis der grüne Niederschlag von basischem Kupfersulfat blau geworden ist, und diesen dann nach sorgfältigem Waschen mit heißem Wasser mit mäßig *konz.* Natronlauge bei 20–40° digeriert (BÖTTGER, *Journ. prakt. Chem.* **73**, 491 [1858]). Während Kupferoxyd im allgemeinen beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser in schwarzes Kupferoxyd übergeht, zeigt das nach dem letzteren Verfahren dargestellte Präparat die Eigentümlichkeit, seine blaue Farbe noch bei 100° beizubehalten, eine Erscheinung, die auch durch Anwesenheit gewisser Salze (Calciumchlorid, Mangansulfat) (D. TOMMASI, *Compt. rend. Acad. Sciences* **99**, 37 [1889]) oder Glycerin (G. FASSBINDER, *B.* **13**, 1822 [1880]) bewirkt werden kann. Andere Darstellung eines beständigen Produkts s. J. HABERMANN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **50**, 318 [1906] (Herstellung eines technisch chlorfreien hydratischen Kupferoxyds s. *D. R. P.* 306 035 [1917]). Über kolloidales Kupferhydroxyd s. A. GUTBIER, *Ztschr. anorgan. Chem.* **32**, 355 (1902). Kupferhydroxyd ist der wesentliche Bestandteil des Bremergrüns, Kalk- und Neuwiedergrüns, PAYENS künstlichen Bergblaus u. s. w. (s. Kupferfarben, Bd. **VI**, 227). Es dient zur Herstellung von Kupferoxydammoniak.

d) Kupferoxydammoniak, SCHWEIZERS Reagens, eine lasurblaue Flüssigkeit, erhält man nach 2 Verfahren, deren erstes in der Praxis bevorzugt wird. Man übergießt Kupferdrehspäne oder -blech in einem stehenden Zylinder mit 20%igem Ammoniak und preßt Luft von 2 *Atm.* ein, die Temperatur unter 0° haltend (E. BRONNERT, M. FREMERY und J. URBAN, *D. R. P.* 115 989). Nur bei tiefer Temperatur erhält man kupferreiche Lösungen, die etwa 45 *g Cu* in 1 *l* enthalten. Sie scheiden schon bei 5° Kupferhydroxyd ab. Nach dem zweiten Verfahren löst man Kupferhydroxyd, wie man es aus Vitriol durch folgeweise Behandlung mit Ammoniak und Natronlauge (s. o.) dargestellt hat, in Ammoniak auf. Vgl. auch *D. R. P.* 274 658 [1913]. Die Lösung hat die charakteristische Eigenschaft, Cellulose (Baumwolle) zu lösen, und dient deshalb zur Gewinnung von Kunstseide (s. d. Bd. **VII**, 52, woselbst auch die Apparatur beschrieben ist). Zahlreiche Erfinder haben die Herstellung der Kupferlösung zu verbessern gesucht (J. FOLTZER, *D. R. P.* 229 677; SOC. ANON. SOIERIES NOUVELLES DE BRUXELLES, *D. R. P.* 180 880; G., L. und A. SCHÄFER, *A. P.* 884 298; *Chem. Ztg. Repert.* **32**, 272 [1908]).

13. Kupferphosphate kommen vielfach, besonders als basische Salze (Phosphorochalcit, Dihydrit, Ellit, Libethenit, Pseudolibethenit, Tagilit, Phosphatkupfer) in der Natur vor. Das normale Orthophosphat $Cu_3(PO_4)_2 + 3 H_2O$ ist ein blaugrün bis blau gefärbtes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es wird beim Erhitzen unter Wasserverlust braun und geht beim Kochen mit Wasser langsam in basisches Salz über. Man erhält es, wenn man eine Dinatriumphosphatlösung zu einer Kupfervitriollösung gibt. Fügt man aber umgekehrt die Vitriollösung (10 Tl. Vitriol in 50 Tl. Wasser) zu der Phosphatlösung (14,3 Tl. Phosphat in 100 Tl. Wasser), so fällt das saure Salz $CuHPO_4$ aus, das leicht in Neutralsalz übergeht.

Kupferphosphate werden in der Galvanotechnik (s. Bd. **V**, 509) verwendet.

14. Kupferrhodanide. *a)* Kupferrhodanür, Cuprorhodanid, $CuSCN$ (vgl. Bd. **III**, 500), ist ein weißes oder gelbliches Pulver, beständig gegen Licht, *D* 2,999, das, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt, unlöslich in Wasser, frisch hergestellt völlig löslich in wässerigem Ammoniak, desgleichen in wässeriger Kaliumrhodanidlösung. Mit *konz.* Schwefelsäure liefert es Kupfersulfat und Schwefeldioxyd. Man erhält die Verbindung durch Fällen einer Cuprisalzlösung mit Rhodankalium oder Rhodanammonium bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, wie Schwefeldioxyd, Ammonbisulfit oder auch Eisenvitriol. Die technische Herstellung des rohen Rhodankupfers als Ausgangsmaterials für die Gewinnung von Rhodansalzen, sowie des Produktes, das für Schiffsbodenfarben Verwendung findet, ist Bd. **III**, 500, beschrieben. Mittels Kupferrhodanür kann man die NH_2-Gruppe aromatischer Amine durch den Rhodanrest (über die Diazoverbindung) ersetzen (L. GATTERMANN und W. HAUSSKNECHT, *B.* **23**, 738 [1890]).

b) Kupferrhodanid, Cuprirhodanid, fällt als schwarzer Niederschlag aus, wenn man eine Kupfervitriollösung mit Kaliumrhodanid versetzt. Es geht schon beim Auswaschen, schneller durch Reduktionsmittel (Schwefeldioxyd), in das Rhodanür über. Technische Verwendung findet es nicht. Dagegen ist sein Doppelsalz mit Ammonrhodanid $Cu(NH_4 \cdot CNS)_4$ allein oder mit Kaliumchlorat zusammen als Ersatz des Knallquecksilbers in der Sprengstoffindustrie vorgeschlagen worden (RHEINISCHE DYNAMITFABRIK, Cöln, *D. R. P.* 148 203).

15. Kupfersulfate. *a)* Das technisch ausschließlich wichtige Salz ist das normale Sulfat, Cuprisulfat, Kupfervitriol, blauer oder cyprischer Vitriol, Blaustein, $CuSO_4 + 5 H_2O$.

Geschichtliches. Schon PLINIUS beschreibt Vitriolwerke in Spanien, wo man aus Zementwässern Kupfer durch Eisen niederschlug, ein Verfahren, das weiter im Mittelalter im Herrengrund bei Neusohl ausgeübt wurde. GALENUS erkannte zuerst die Bestandteile des Vitriols. Zu seiner Darstellung erhitzte VAN HELMONT 1644 Kupfer und Schwefel andauernd an der Luft und laugte den Vitriol mit Wasser aus. GLAUBER erhielt ihn 1648 durch Kochen von Kupfer mit Schwefelsäure.

Wasserfreier Vitriol, natürlich selten als Idrociano beobachtet, ist ein weißes Pulver, kann aber aus *konz.* Schwefelsäure in Prismen erhalten werden. *D* 3,640. Beim Erhitzen zersetzt er sich völlig in Kupferoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff; beim Glühen mit Kohle liefert er Kupfer und Schwefelkupfer, Cu_2S. Zur Darstellung trocknet man den gewöhnlichen Vitriol durch Erhitzen im Luftstrom oder besser im Vakuum (F. KRAFFT, *B.* **40**, 4770 [1907]). Verwendung findet das Präparat zum Trocknen von Alkohol, zum Nachweis von Wasser in organischen Flüssigkeiten (Äther), weil es sich mit Wasser wieder blau färbt.

Der gewöhnliche Kupfervitriol, $CuSO_4+5\,H_2O$, kommt natürlich als Chalkanthit vor. Er bildet lasurblaue, durchsichtige, trikline Krystalle, häufig in Zwillingsform, isomorph mit Ferrosulfat, die an der Luft oberflächlich verwittern, besonders dann, wenn sie nicht aus neutraler, sondern aus saurer Lösung auskrystallisiert sind. Diese letztere Angabe wird jedoch auch bestritten (G. AGDE, H. BORKHOLT, *Metall u. Erz* **24**, 49 [1927]). Er gibt bei 100° 4 *Mol.* Krystallwasser, das letzte Molekül erst bei etwa 200° ab. Die Lösung reagiert sauer und schmeckt widerlich metallisch-adstringierend. D^{16} 2,286; D^4 2,242—2,299. Es lösen 100 Tl. Wasser bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
18,20	20,92	25,55	26,63	30,29	34,14	38,83	45,06	53,15	64,23	75,35	Tl. $CuSO_4$
31,61	36,95	42,31	48,81	56,90	65,83	77,39	94,60	118,03	156,44	203,32	„ $CuSO_4+5\,H_2O$.

Aus seiner Lösung wird der Vitriol durch Eisessig völlig gefällt. Er ist unlöslich in absolutem Alkohol. 4000 Tl. Alkohol (0,905) lösen 1 Tl. Salz. Er bildet zahlreiche gut charakterisierte Doppelsalze mit den Sulfaten der Alkalien, des Eisens, Mangans, Zinks und Magnesiums. Von Salzsäure wird er mit grüner Farbe gelöst. Die Flüssigkeit gibt beim Eindampfen Krystalle von Kupferchlorid, während alle Schwefelsäure gelöst bleibt.

Darstellung. Es sind eine ganze Reihe Darstellungsverfahren in Anwendung. Das für therapeutische Zwecke benötigte Präparat erhält man in handlicherer Form, wenn man die heiß gesättigte Lösung in das 3—4fache Volumen Alkohol hineinfiltriert, als krystallinisches Pulver.

Im großen gewinnt man den Vitriol nach folgenden Methoden:

1. Man löst metallisches Kupfer (Kupferabfälle) in *konz.* oder 50%iger Schwefelsäure in der Wärme auf. Die Oxydation des Kupfers erfolgt dann auf Kosten eines Teiles der Schwefelsäure: $Cu+2\,H_2SO_4=CuSO_4+2\,H_2O+SO_2$. Auf 1 Tl. Kupfer braucht man etwa $2^1/_2$ Tl. 50%ige Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist unökonomisch, weil das bei der Lösung des Kupfers entweichende Schwefeldioxyd nicht ausgenutzt wird.

2. Kupfervitriol wird in großem Maßstabe meist nach dem sog. Okerverfahren hergestellt. Eine Beschreibung der Arbeitsweise gibt H. SUCHANEK (*Chem.-Ztg.* **45**, 1065 [1921]). Vgl. auch Kupfer Bd. **VII**, 183. Neuerdings sind die Bedingungen des Verfahrens von G. AGDE und H. BARKHOLT (*Metall u. Erz* **24**, 49 [1927], *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 851 [1926]) eingehend untersucht worden. Die in Türmen befindlichen 3—5 *m* hohen Kupfergranalienschichten werden mit einer Lösesäure von etwa 30° *Bé* überrieselt, während von unten Luft und Dampf entgegenströmen. Dabei wird das Kupfer bei 80—100° nach folgender Gleichung in Kupfervitriol überführt:

$$Cu+H_2SO_4+{}^1/_2\,O_2=CuSO_4+H_2O+64\,cal.$$

Abb. 108 (S. 240) veranschaulicht den Schnitt eines Löseturms. Man baut ihn meist aus Beton und kleidet ihn innen mit starkem Bleiblech aus. Die Lösesäure wird gleichmäßig durch einen Trichter aufgegeben, der sich zusammen mit einem SEGNERschen Rad 2 ständig dreht und die aus einer Anzahl feiner Löcher austretende Säure gleichmäßig über den Querschnitt des Turms verteilt. Die Reaktion, die in der oberen Hälfte des Turms sehr lebhaft und mit starker Wärmetönung verläuft, verlangsamt sich bedeutend in dem Maße, wie der Gehalt an Säure ab- und der an Vitriol zunimmt. Um die Umsetzungstemperatur und den notwendigen Sauerstoffdruck aufrecht zu erhalten,

bläst man von unten stets Dampf und Luft ein. Die fast neutralen Laugen verlassen den Turm durch ein Flüssigkeitsverschlußrohr *7*, die Abluft tritt an der Decke durch ein Bleirohr *8* aus.

Die abfließende Lösung ist bei etwa 70–80° gesättigt und enthält 45–50% Kupfervitriol und 1% H_2SO_4 (630–700 *g* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 15 *g* H_2SO_4 in 1 *l*). Man läßt den suspendierten silberhaltigen Schlamm absetzen und gewinnt durch Abkühlen der Lösung nach 8–12 Tagen etwa $^2/_3$ des gelösten Vitriols als Krystalle. Die Mutterlauge enthält nun 20–25% Vitriol und 1,2–1,5% Schwefelsäure (230–300 *g* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 15–20 *g* H_2SO_4 in 1 *l*) und wird mit *konz.* Schwefelsäure aufgefrischt, so daß eine Lösesäure von 30° *Bé* entsteht mit 19–21% Vitriol und 17–18% Schwefelsäure (240–270 *g* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, 215–230 *g* H_2SO_4 in 1 *l*). Diese Lösung ist wegen ihres hohen Vitriolgehalts nicht besonders günstig.

Nach einem Vorschlag von G. AGDE (*D. R. P.* 431 581 [1925]) soll man eine wesentliche Verbesserung des Okerverfahrens erreichen, wenn man die neue Schwefelsäure nicht erst nach der Krystallisation, sondern noch vor der Abkühlung zusetzt. Es sind dabei die Bedingungen zu beachten, unter denen kein wasserärmerer Vitriol auskrystallisiert. Wenn man zu einer 45–50% Vitriol enthaltenden heißen Lösung 270 *g* 95%ige Schwefelsäure (bezogen auf 1 *l* der Lösesäure bzw. 1,1 *l* der heiß gesättigten Lösung) zugibt, erhält man 1,35 *l*, aus denen beim Abkühlen 685 *g* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, d. i. um etwa die Hälfte mehr als nach der üblichen Arbeitsweise, erhalten werden. Die Mutterlauge enthält etwa 8% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und etwa 23% H_2SO_4.

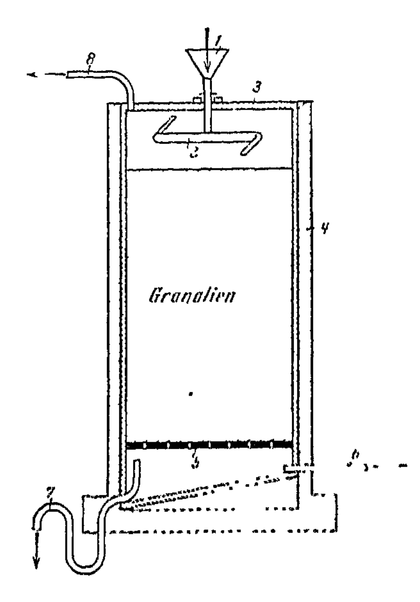


Abb. 108. Schnitt durch einen Löseturm zur Herstellung von Kupfervitriol.
1 Säurezufluß; *2* SEGNERsches Rad; *3* Blei; *4* Beton; *5* Holzrost mit Bleibelag; *6* Luft- und Dampfeintritt; *7* Flüssigkeitsverschluß; *8* Luftaustritt.

Systematische Untersuchungen von G. AGDE, H. BARKHOLT (*Ztschr. angew. Chem.* 39, 851 [1926]) über die Krystallisation von eisenhaltigen nach dem Okerverfahren erhaltenen Laugen ergeben, daß es nur ein eng begrenztes Konzentrationsgebiet gibt, aus dem eisenfreier Vitriol krystallisiert, nämlich aus Lösungen mit 35–40% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und höchstens 6% $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und auch dann nur bei Krystallisation in Bewegung. Es ist daher für alle derartigen Laugen zweckmäßig möglichst alles schwefelsaure Eisen vor der Krystallisation als basisches Ferrisulfat zu entfernen. Über die Entfernung des Eisens s. auch unter Kupfer S. 194 sowie unten unter 5.

Wichtig für eine schnelle Auflösung des Kupfers ist eine geeignete Form der Granalien, die hohl, möglichst dünnwandig und von nicht mehr als 15 *mm* Korngröße sein sollen. Ein Zusatz von Schwefelkupfer in Form von Kupferstein, Kupferkies u. dgl. vor dem Abstich des geschmolzenen zu granulierenden Kupfers ist günstig.

Nach einer Reihe von Verfahren stellt man zuerst schwammiges Kupfer her (z. B. aus Abfällen durch Elektrolyse, durch Einblasen von Wasserdampf in geschmolzenes Kupfer), durch dessen große Oberfläche die Auflösegeschwindigkeit erhöht wird.

3. Man löst Kupfer in 33%iger Salpetersäure unter Einleiten von Luft, fällt aus der Lösung mit Schwefelsäure von 60° *Bé* Kupfersulfat und verwendet die abfiltrierte Mutterlauge für einen neuen Löseprozeß (*D. R. P.* 356 293 [1920], DR. ALEXANDER WACKER, GES. FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, G. M. B. H.), oder man löst in 50%prozentiger HNO_3 ohne Einleiten von Luft, absorbiert die entwickelten nitrosen Gase, versetzt mit 80%iger H_2SO_4 und bläst die Salpetersäure, die ebenfalls absorbiert wird, mit Luft aus (*D. R. P.* 365 892 [1920] METALLWERKE A. G. FÜR METALLVEREDELUNG).

4. Die natürlich vorkommenden oxydischen Erze, welche schon Sulfate darstellen, wie der Brochantit, $CuSO_4 \cdot 3\,Cu(OH)_2$ und Chalkanthit, $CuSO_4 + 5\,H_2O$, kann man durch kalte, verdünnte Schwefelsäure, von der naturgemäß wenig erforderlich ist, in Lösung bringen und diese zur Krystallisation eindampfen, sofern man es nicht vorzieht, sie elektrolytisch auf Metall zu verarbeiten. Derartige Erze kommen in Chile in großen Mengen vor (s. S. 174).

5. Kupferoxyd, durch Glühen von Kupfer im Flammofen erhalten, oder Kupferhammerschlag wird in verdünnter Schwefelsäure in Bleipfannen oder mit Blei ausgekleideten Holzbottichen gelöst. Es bleibt stets eine beträchtliche Menge des Ausgangsmaterials unangegriffen und muß einem erneuten Glühen unterzogen werden, bevor man sie wieder der Schwefelsäure zuführt. In gleicher Weise verarbeitet man z. B. in Freiberg totgerösteten Kupferstein. Das geglühte Eisenoxyd löst sich sehr schwer in der Säure und wird also zum allergrößten Teil abgeschieden. Auch Silber und Gold bleiben ungelöst und werden dem Rückstand durch Schmelzen mit Blei entzogen (s. auch S. 182).

6. Abfälle werden zusammen mit maximal 10% Kochsalz fein zerkleinert und geröstet, das gebildete Chlorid und Oxychlorid mit Schwefelsäure ausgelaugt (S. HILLER, *D. R. P.* 358 611 [1920]). Reiche Schlacken, sog. Raffinierschlacken, die *Cu* hauptsächlich als Silicat enthalten, werden zerkleinert und geglüht, worauf sich Kupfer glatt mit Schwefelsäure auslaugen läßt. Ebenso kann man natürliche Kupfersilicate behandeln (*D. R. P.* 336 020 [1918], 304 324 [1919], HIRSCH, KUPFER- UND MESSINGWERKE A. G.).

7. Sulfidische oder gemischte Kupfererze können direkt oder erst nach vorheriger Röstung ausgelaugt werden. Einfache Kupferverbindungen, wie Schwefelkupfer, Cu_2S (CuO, Cu_2O), kann man

leicht und schnell mit Ferrisulfat aufschließen. Die Erze von Rio Tinto in Huelva in Nordspanien eignen sich direkt zur Laugung, die auf S. 178 beschrieben wurde. Doch ist das ein Ausnahmefall. Doppelverbindungen, wie Kupferkies, Buntkupferkies (und Kupferstein, s. d.), müssen erst der sulfatisierenden Röstung unterworfen werden, bevor man sie auf Vitriol verarbeiten kann. Es bilden sich dann Kupferoxyd und Kupfersulfat, die leicht in Lösung gebracht werden können. Dieses Verfahren wird z. B. in der Kupferbergbau-Gewerkschaft Oss-Mazzurana in Predazzo ausgeführt (S. 181). Bringt man eine durch Auslaugen von gerösteten Kiesen unter Zutritt von Luft gewonnene, an Kupfer- und Eisensulfat gesättigte Lösung weiter wiederholt in Berührung mit kupferhaltigen Abbränden, so scheidet sich Eisen als basisches Sulfat ab, und Kupfer geht dafür in Lösung (*D. R. P.* 200 427 [1906] R. CONEDERA). Ferrosulfat kann man nach *D. R. P.* 143 107 [1902] (G. GIN) dadurch zur vollständigen Ausfällung bringen, daß man im geschlossenen Gefäß auf etwa 180°, entsprechend rund 10 *Atm.*, erhitzt. Auch künstliches Schwefelkupfer, aus Altmetall durch Verschmelzen mit Schwefel dargestellt, wird durch 5–6stündiges Rösten im Flammofen bei dunkler Rotglut zur Vitriolgewinnung vorbereitet, desgleichen das durch Schwefelwasserstoff aus Kupferlösungen ausgefällte Kupfersulfid, CuS (z. B. in Foldal in Norwegen und in Schmöllnitz in Oberungarn, s. S. 193). Auch solches, welches bei der Herstellung von Rhodanbarium abfällt (Bd. III, 498), wird nach dem Trocknen geröstet und das gebildete Oxyd durch Kochen mit mäßig starker Schwefelsäure oder mit ausgebrauchten Kupferbeizlaugen, die Säure in genügendem Überschuß enthalten, unter Einleiten von direktem Dampf gelöst. Ebenso verschmilzt und röstet man mit Schwefel Abfälle von Legierungen des Kupfers mit Zink, Blei oder Antimon (HÜTTENWERKE TEMPELHOF, A. MEYER, *D. R. P.* 481 391).

8. Kupfersulfatlaugen, aus denen der größte Teil des Metalls bereits elektrolytisch abgeschieden wurde, haben sich oftmals derart mit fremden Metallen angereichert, daß die weitere Elektrolyse zu Unzuträglichkeiten führen würde. Sie werden dann zum Teil aus dem Betrieb genommen und durch frische Lösung ersetzt. Die alten (faulen) Laugen werden auf Vitriol verarbeitet, indem man die freie Schwefelsäure durch Kupfergranalien neutralisiert und die Flüssigkeit dann zur Krystallisation eindampft (S. 216, 218).

9. Bei den käuflichen, zinkfreien, stark sauren Abfallaugen der Kupferbeize ist es vorteilhaft, zunächst ein Mittelsalz herzustellen. Man konzentriert bis 43° *Bé* in Bleipfannen mit Dampfschlange und läßt bedeckt erkalten. Das auf einer Bühne gut abgetropfte oder geschleuderte kleinkrystallinische Salz wird umgelöst; wenn 40° *Bé* erreicht sind, zieht man die Lauge zur Krystallisation ab. Die jetzt entstehende Mutterlauge kann man noch mehrfach nach dem Verstärken gebrauchen, während man die des Mittelsalzes zum Lösen von oxydischen Abfällen verwertet; auch kann man sie zu Rhodankupfer umsetzen (Bd. III, 500) oder auf Zementkupfer verarbeiten.

10. Verschiedene Verfahren. Das Verfahren von ST. HUNYADY (*Ung. P.* 97111 [1928]) beruht auf der Umsetzung von durch Abrösten der Erze erhaltenem Kupferoxyd mit Ammonsulfat nach $CuO + (NH_4)_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O$. Aus dem freigesetzten Ammoniak und den Röstgasen wird neues Ammonsulfat gebildet. – Setzt man das durch Abrösten erhaltene Oxyd mit Aluminiumsulfat um, so erhält man Kupfersulfat neben $Al(OH)_3$. Durch Zugabe von H_2SO_4 wird $Al_2(SO_4)_3$ regeneriert und die Behandlung des Röstprodukts mit der Lösung bis zur Erschöpfung wiederholt. Schließlich werden *Al*- und *Cu*-Sulfat durch fraktionierte Krystallisation getrennt (AZURIT, *D. R. P.* 280 431 [1914], ERDÖS, *E. P.* 4658 [1914]). Wenn man basische Kupferchloridniederschläge in Schwefelsäure löst, auf 20–25% Chlorgehalt eindampft und auf 20° abkühlt, erhält man in fast quantitativer Ausbeute prakt sch chlorfreies Sulfat. Man kann auch in saurer Lösung arbeiten, und auch ein Zinkgehalt der Lösung bis 10–15% stört nicht (*I. G.*, R. GRIESBACH, F. KORN, *D. R. P.* 462 341, 463 237 [1925]).

11. Zur elektrolytischen Darstellung von Vitriol sind verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht und im Großbetrieb zur Anwendung gekommen (H. M. GRANIER, *D. R. P.* 156 354; LUCKOW, *D. R. P.* 127 423). Das Verfahren von LUCKOW beruht auf der Elektrolyse einer Alkalisulfatlösung unter Verwendung einer Anode aus Altkupfer oder Zementkupfer, welche bei dem Prozeß gelöst wird. An der unverändert bleibenden Eisenkathode bildet sich Natriumhydroxyd welches aus der entstehenden Vitriollösung Kupferoxydhydrat niederschlägt. Dieses muß durch Einleiten von Kohlendioxyd in basisches Kupfercarbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, übergeführt werden. Unter diesen Bedingungen und bei steter Zirkulation der Flüssigkeit verläuft der Prozeß glatt und mit quantitativer Stromausbeute. Das gefällte Carbonat wird der reduzierenden Wirkung des Kathodenwasserstoffs durch Umhüllung der Kathode mit Baumwollgewebe oder dünnem Filz entzogen. Es wird schließlich mit Schwefelsäure von 26° *Bé* gelöst u. s. w. (G. KROUPA, *Österr. Ztschr. Berg-Hütten* 53, 611, 627 [1905]). Nach ST. SIMONEK, P. MIKE (*D. R. P.* 317 691 [1916]) elektrolysiert man unter Benutzung einer Anode aus Kupfer oder Kupfererz in einer durch Diaphragmen unterteilten Zelle mit 16%iger Schwefelsäure als Elektrolyt und erhält je *kWh* neben 5,66 *kg* $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ 0,52 m^3 Wasserstoff.

Die Laugerei der gerösteten Erze ist bereits S. 181, die Krystallisation des Kupfervitriols S. 185 beschrieben worden.

Guter marktfähiger Kupfervitriol muß große dunkelblaue Krystalle aufweisen und 98–99% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ enthalten. Die triklinen Krystalle erreichen manchmal Längen von 20 *cm*. Durchschnittlich ist man mit 5—8 *cm* Länge zufrieden. Der aus vollkommen neutraler Lauge gewonnene Vitriol hat dunklere Färbung und bessere Krystallbildung als der aus sauren Lösungen erzeugte.

Norm: Der technische krystallisierte Kupfervitriol darf höchstens 2% Verunreinigungen, davon höchstens 0,1% *Fe*, keine freie H_2SO_4 enthalten und muß von reinblauer Farbe (ohne Grünstichigkeit) sein. Bei dem technisch reinen krystallisierten Produkt dürfen die Verunreinigungen höchstens 0,5%, davon höchstens 0,005% *Fe* betragen.

Analytisches. Zur Prüfung des medizinisch zu verwendenden Vitriols löst man 0,5 *g* in 20 *g* destilliertem Wasser, fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat darf durch Ammoniak nicht dunkel (*Fe, Ni*), noch weiß (*Zn*) gefällt werden, noch nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (*Fe, Zn, Mg, CaO,*

Alkalien). Zu äußerlichem Gebrauch bestimmten Vitriol löst man in Ammoniak. Hier ist eine geringe Trübung, herrührend von Eisenoxyd, selten Tonerde, gestattet. Der technische Vitriol ist am häufigsten durch Ferrosulfat verunreinigt, das man durch die Ammoniakprobe nachweist, seltener durch erhebliche Mengen von Zink- und Nickelsulfat; fast immer enthalt er Spuren von Wismut, Arsen und Antimon. Die genaue Untersuchung nach der HAMPEschen Methode s. *Chem.-Ztg.* 17, 1678 (1893). Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht entweder elektrolytisch oder maßanalytisch. Man löst 0,2–0,3 *g* Vitriol in 20 cm^3 Wasser, gibt 1–2 *g* Kaliumjodid hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung, $CuSO_4 + 2 KJ = H_2SO_4 + CuJ + J$. 1 cm^3 $n/_{10}$-Thiosulfatlösung entspricht 0,0249 $CuSO_4 + 5 H_2O$.

Anwendung. Kupfervitriol findet ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Mineralfarben (s. Kupferfarben und Schweinfurtergrün, Bd. **I**, 508) und anderen in diesem Artikel behandelten Kupferverbindungen, in der Galvanotechnik zum Verkupfern und Vermessingen anderer Metalle (Bd. **V**, 492), in der Metallfärberei zum Schwarzfärben von Zink, zum Braunfärben von Kupfer, Bronze, Rotguß, Messing sowie als Elektrolyt in galvanischen Elementen (DANIELL-Element, Bd. **V**, 472).

Große Mengen werden zur Herstellung von Präparaten zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen von der Landwirtschaft gebraucht, insbesondere für die Bordelaiser Brühe (s. Schädlingsbekämpfung). In der Gärungsindustrie verwendet man Kupfersulfat, weil es die Entwicklung der Buttersäure und Milchsäurefermente hemmt, ohne die Lebenstätigkeit der Hefe zu hindern (M. E. POZZI-ESCOT, *Chem. Ztrlbl.* **1905**, I, 1085). Zur Reinigung fließender Gewässer soll Vitriol besser als Chlorkalk geeignet, außerdem billiger im Gebrauch sein (ST. J. THOMAS, *Journ. Ind. engin. Chem.* 7, 496 [1915]; *Chem. Ind.* **1929**, 989), desgleichen zum Vernichten von Fäulnisalgen in öffentlichen Wasserleitungen (K. F. KELLERMANN, *Am. Journ. Pharm.* 85, 247 [1913]) sowie zur Behandlung steriler Böden (*Chem. Ind.* **1929**, 989). Kupfervitriol dient ferner zur Holzkonservierung (Boucherisieren, Bd. **VI**, 154, 160), bei der Flotation von Erzen (Bd. **I**, 797), zum Konservieren von Vogelbälgen u. s. w. Gewisse Mengen werden in der Teerfarbenindustrie, in der Färberei und Druckerei gebraucht.

Kleinere Mengen Vitriol braucht man als Flammenschutzmittel (Bd. **V**, 387), zum Grünfärben von Konserven (Bd. **VI**, 743), zum Marmorieren von Steinen, zur Herstellung von Tinte auf Weißblech (5 Tl. Vitriol, 80 Tl. Wasser, 1 Tl. Salzsäure, 20 Tl. Gummischleim, etwas Pyrogallol), zur Herstellung von FEHLINGscher Lösung (34,63 *g* Vitriol mit Wasser auf $^1/_2$ *l* bei 15° gelöst; 173 *g* Seignettesalz und 400 Tl. Natronlauge auf $^1/_2$ *l* Wasser gelöst) und schließlich in der Medizin. Hier verwendet man ihn äußerlich in verdünnter Lösung als adstringierendes Mittel bei Entzündungen der Schleimhäute, in Substanz (als Kupferstift, hergestellt aus großen Krystallen) als Ätzmittel, innerlich 0,001–0,025 *g*) bei passiven Blutungen, Epilepsie, Veitstanz und anderen Nervenleiden, als Brechmittel (0,05–0,1–0,2 *g* 4–5mal innerhalb einer Stunde).

Als Katalysator wirkt Kupfersulfat z. B. bei der Verkochung von Diazolösungen zu Phenolen (Guajacol [Bd. **II**, 657], Hydrochinon u. s. w.; *Monnet, D. R. P.* 167 211).

Statistisches. Nach einem Bericht des *Chem. Trade Journ.* (*Chemische Ind.* **1927**, 1029) über den Welthandel in Kupfersulfat ist wahrscheinlich der größte Produzent Italien, das seine Produktion auch im eigenen Lande verbraucht:

Jahr	1923	1924	1925
Produktion	92 000	89 500	81 200 *t*

Die Produktion in Frankreich wird auf 50 000–60 000 *t* geschätzt; dazu kommt noch ein Einfuhrüberschuß von etwa 12 000 *t*. Für Großbritannien sind nur die Ausfuhrzahlen bekannt:

	1921	1924	1925	1926
rund	28 000	42 000	41 000	38 000 *t*

Die Produktion in Spanien wird auf 6000–10 000 *t* geschätzt; Einfuhr und Ausfuhr ohne Bedeutung. Die Produktion Belgiens, die ganz ausgeführt wurde, betrug 1926 14 000 *t*. Deutschland exportierte im Jahre 1926 rund 9000 *t* bei einer Einfuhr von 326 *t*. Die übrigen europäischen Länder spielen für Produktion und Handel von Kupfervitriol nur eine geringe Rolle. In den Vereinigten Staaten betrug die Produktion im Jahre 1923 rund 14 700 *t*, im Jahre 1926 rund 14 300 *t*, im Jahre 1927 rund 25 000 *t* im Werte von 2,5 Million. $.

	1924	1925	1926
Ausfuhr	1360	2790	2260 *t*
Einfuhr	1755	900	1090 „

Außerhalb Europas und der U. S. A. sind nur wenig statistische Angaben verfügbar.

b) Basische Kupfersulfate, die vielfach natürlich vorkommen (Brochantit, Langit, Herrengundit, Arminit, Dolerophanit) und künstlich gewonnen werden können, finden keine direkte Verwendung in der Technik. Sie sind aber in der schon erwähnten Bordelaiser Brühe enthalten (s. U. PICKERING, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 1982 [1907]).

c) Doppelvitriol, gemischter Vitriol, Admonter, Bayreuther, Salzburger, cyprischer Vitriol, Adlervitriol, Falkenvitriol, ist ein Gemisch von Kupfervitriol und Ferrosulfat von unbestimmter Zusammensetzung. Nur selten liegt ein wirkliches Doppelsalz mit eigener Krystallform vor. In Buxweiler gewonnener Doppelvitriol entspricht zumeist der Formel $CuSO_4 + 3 FeSO_4 + 28 H_2O$. 75 Tl. dieses Salzes lösen sich bei 7° in 100 Tl. Wasser. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser.

Die Darstellung geschieht am häufigsten durch Vermischen einer eisensulfatreichen, aber kupferarmen Rohlauge mit Kupfervitriollauge, so z. B. in Goslar im Harz. In Altsattel in Böhmen versetzt man die Kupfervitriolmutterlauge mit Eisenvitriol, der durch Verwittern von Schwefelkiesabbränden entstanden ist. Ferner läßt man kupferkieshaltige Schwefelkiese an der Luft verwittern und laugt die Masse aus. Dieser Prozeß findet häufig in Grubenräumen von selbst statt. Das verwitterte feste Produkt führt den Namen Kupferrauch, die aus ihm entstande Lauge Zementwasser. Aus ihr erhält man dann durch Eindampfen den gemischten Vitriol. Im Unterharz röstet man eisen-, kupfer- und schwefelhaltige Erze (Kupferbleistein) und laugt sie mit Schwefelsäure (45–50° *Bé*), von der man etwa $^1/_{10}$ des Röstgutes nimmt, aus. Der ungelöste Rückstand wird nochmals derselben Behandlung unterworfen. Die erhaltenen Laugen werden, da sie meist zu kupferreich sind, noch mit Eisensulfatlaugen versetzt. Schließlich sättigt man auch saure Ferrosulfatmutterlaugen mit Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) oder behandelt sie bei Luftzutritt mit metallischem Kupfer. Auch läßt man Magnetkies oder zum Teil seines Schwefels beraubten Schwefelkies jahrelang verwittern, laugt aus und sättigt mit Kupfer.

Salzburger Doppelvitriol (Doppeladler) enthält etwa 76%, Admonter etwa 89% Eisenvitriol. Der sog. helle Cypervitriol oder Falkenvitriol enthält meistens Zinkvitriol.

d) Kupferammonsulfat, Cuprisulfatammoniak, $CuSO_4 \cdot 4 NH_3 + H_2O$, krystallisiert in dunkelblauen, rhombischen Prismen oder ist ein Krystallpulver, das an der Luft verwittert, klar löslich in $1^1/_2$ Tl. Wasser, mit viel Wasser sich zersetzend. Gibt beim Erhitzen alles Wasser und Ammoniak ab. Zur Darstellung leitet man in gut gekühlte Vitriollösung einen starken Ammoniakstrom ein (G. ANDRÉ, *Compt. rend. Acad. Sciences* **100**, 1138 [1885]), wobei das Salz quantitativ ausfällt, oder löst 50 Tl. Vitriol in 150 Tl. Ammoniak und fällt mit 300 Tl. Alkohol. Eine rohe Lösung (Azurin, Eau céleste) erhält man aus 1 *kg* rohem Vitriol, 15 *kg* 20%igem Ammoniak und 330 *l* Wasser oder durch Zusatz von Alkalilauge oder Kalkmilch zu einem Gemisch von Kupfersulfat und Ammonsulfat. Diese Flüssigkeit dient zur Vertilgung der Peronospora.

16. Kupfersulfide. *a)* Kupfersulfür, Cuprosulfid, Cu_2S, kommt als Kupferglanz, Chalkosin, Cuprein, Harrisit in der Natur vor. Das Naturprodukt krystallisiert stets rhombisch; das Kunstprodukt krystallisiert tetragonal oder bildet ein amorphes, braunschwarzes Pulver vom *Schmelzp.* 1135°, $D_4^{2?}$ 5,785. Die Verbindung ist beim Erhitzen unter Fernhaltung von Luft beständig, verbrennt aber, an der Luft erhitzt, zu Schwefeldioxyd, Kupferoxyd und Kupfersulfat. Sie ist unlöslich in kalter *konz.* Salzsäure, wird von kalter Salpetersäure in Cuprisulfid und Cuprinitrat übergeführt, von *konz.* Schwefelsäure in Cuprisulfid, Cuprisulfat und Schwefeldioxyd.

Kupfersulfür entsteht bei Einwirkung von 8 Tl. Kupferfeile mit 3 Tl. Schwefelblumen, durch Glühen von Kupfersulfid bei Luftabschluß und durch Reduktion von Kupfersulfid mit Natriumarsenit (R. F. WEINLAND und L. STORZ, *Ztschr. anorgan. Chem.* **56**, 429 [1908]). Im großen stellt man es dar, indem man Kupfer im Flammofen glüht, grob zerkleinerten Kupferkies einträgt und das Register schließt. Das so durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltene Produkt enthält aber stets überschüssigen Schwefel. Es ist eine feste Lösung von Cupro- und Cuprisulfid. Durch Erhitzen im Vakuum bis zum *Schmelzp.* kann man es in reiner Form gewinnen (E. POSNJAK, E. T. ALLEN und H. E. MERVIN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **94**, 95 [1916]). Es existiert auch in kolloidaler Form (THE SVEDBERG, *B.* **39**, 1714 [1906]).

Kupfersulfür dient zur Konzentration des Kupfers bei seiner Gewinnung (s. d.), zur Darstellung von Vitriol, zur Fabrikation von Elektroden für Thermoelemente (Verbesserungen dieser s. P. FERRA, *D. R. P.* 266 466; J. MASCHALL, *D. R. P.* 299 203), zur Herstellung phosphorescierender Leuchtkörper (CHININFABRIK BRAUNSCHWEIG, BUCHLER & CO., *D. R. P.* 163 648). Zur Bekämpfung des Meltaus scheint es sich nicht zu eignen (A. BRETTSCHNEIDER, *Chem. Ztrlbl.* **1914**, II, 585). Die Bildung von Cuprosulfid aus Cuprisulfid durch Reduktion mit Kohlenwasserstoffen spielt bei dem Verfahren der METALS RESEARCH COMPANY (*D. R. P.* 307 565 [1915], 369 365 [1915]) eine Rolle. Die Reduktion erfolgt unter Zusatz von Schwefel, so daß ebensoviel H_2S entbunden wird, wie zur Ausfällung von neuem Cuprisulfid aus der durch Auslaugen der Erze mit Säure hergestellten Lösung benötigt wird. Die durch das Ausfällen des Sulfids wiedergewonnene Säure geht zum Auslaugen zurück.

b) Kupfersulfid, Cuprisulfid, *CuS*, kommt monoklin krystallisiert als Kupferindig (Covellin) vor. Künstlich erhalten, stellt es violette bis stahlblaue Blättchen oder Täfelchen oder ein dunkelgrünes bis grünlichschwarzes amorphes Pulver dar, das sich in feuchtem Zustande leicht an der Luft zu Kupfersulfat oxydiert. Es geht bei starkem Glühen in Kupfersulfür über. $D_4^{?}$ 4,652. Unlöslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, langsam löslich in heißer *konz.* Salzsäure, leicht in heißer Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Von Ätzalkalien und Alkalimonosulfiden wird es nicht aufgenommen, wohl aber von Alkalipolysulfiden und Ammonsulfid.

Zur Darstellung fällt man eine Cuprisalzlösung mit Schwefelwasserstoff, ein Verfahren, das im großen ausgeführt wird (S. 193). Dem Waschwasser muß man ab und zu etwas Salzsäure zusetzen, weil die Verbindung sonst in lösliche kolloidale Form übergeht (F. RASCHIG, *A.* 228, 2 [1885]). Oder man fällt eine Lösung von 24 *kg* Vitriol in 200 *l* Wasser mit 12,5 *kg* Schwefelnatrium, gelöst in 50 *l* Wasser. Über Darstellung auf trockenem Wege s. Kupferfarben, über Gewinnung des kolloidalen, in Wasser mit schwarzer bis brauner Farbe löslichen Produkts s. W. SPRING, *B.* **16**, 1142 [188], *Chem. News* 48, 101 [1883]; WRIGHT, *B.* **16**, 1448 [1883]; L. VANINO und F. HARTL, *B.* **37**, 3622 [1904]; A. LOTTERMOSER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 75, 303 [1907].

Kupfersulfid findet in der Druckerei zur Erzeugung von Anilinschwarz Verwendung (Bd. **III**, 791), ferner als Malerfarbe (s. Kupferfarben). *W. Siegel (G. Cohn).*

L

Lab, Labferment, Chymosin, Chymase, ist das Ferment (s. Fermente, Bd. V, 152), welches das Milchcasein ohne Änderung der Reaktion zur Ausflockung bringt. Es findet sich hauptsächlich im Magen junger saugender Tiere, hauptsächlich des Kalbes und anderer Wiederkäuer; jedoch kommt es auch im Magen von Vögeln und Fischen sowie in Pflanzensäften vor. Den Griechen war es bekannt, daß der Feigensaft die Milch zum Gerinnen bringt. Neuere Untersuchungen, speziell von JAVILLIER, zeigten, daß Labfermente im Pflanzenreich (Artischocke, Gallium verum, Pinguicula vulgaris) sehr verbreitet sind und von vielen Völkerstämmen zur Käsebereitung verwendet werden.

Geschichtliches. Schon seit den ältesten Zeiten ist es bekannt, daß die Schleimhäute des Magens gewisser Tiere und vor allen Dingen saugender Kälber die Eigenschaft besitzen, Milch zur Ausflockung zu bringen. 1872 wiesen HAMMARSTEN und A. SCHMIDT nach, daß die Ausflockung des Milchcaseins durch ein bestimmtes Ferment bewirkt wird, das sie Labferment oder Chymosin nannten. Durch Arbeiten mit milchzuckerfreien Caseinlösungen zeigten sie, daß die Ausflockung durch Lab nichts mit der Säureausfällung zu tun hat. Das von anderen Tierarten produzierte Lab (Hund, Schwein, Mensch) soll vom Kälberlab verschieden sein (Parachymosin).

Anatomie. Bei den Wiederkäuern erweitert sich die Speiseröhre zu 3 gewaltigen Vormägen, die Pansen, Haube und Psalter genannt werden (Abb. 109). Letzterer führt in den eigentlichen Magen oder Labmagen. Der Labmagen kann als ein in seiner Mitte stark erweiterter Schlauch aufgefaßt werden. Als Fundusteil bezeichnet man die mittlere Ausbuchtung des Magens. Der Pylorusteil (Pförtner) ist derjenige Teil, der in den Darm mündet. Der Labmagen selbst setzt sich aus 3 Schichten zusammen: Schleimhaut, Muskelhaut, Serosa. Nur die Schleimhaut ist fermenthaltig und enthält Lab und Pepsin. Pylorus und Fundus lassen sich sehr leicht voneinander unterscheiden; ersterer ist glatt, besitzt bedeutend weniger Grübchen und hat im allgemeinen hellere Farbe, der Fundusteil ist stark pigmentiert und besitzt zahlreiche große Falten. Die obenerwähnten Grübchen an der Oberfläche der Schleimhaut sind Kanäle, in welche Drüsen münden, die Schleim, Fermente und Salzsäure absondern. Der Fundus ist sehr reich an Drüsen, die Labferment liefern während der Pylorus mehr schleimabsondernde Drüsen enthält (Abb. 110).

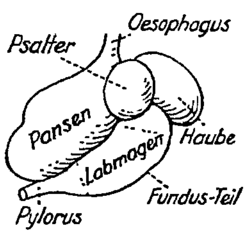


Abb. 109. Schema des Wiederkäuermagens.

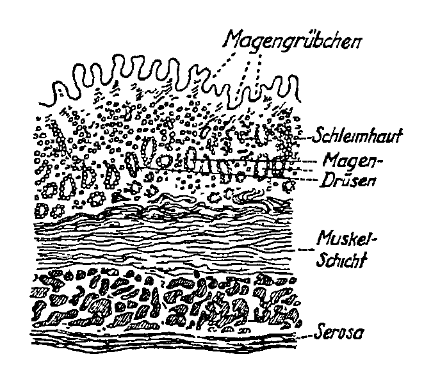


Abb. 110. Schnitt durch den Fundusteil der Magenwand.

Darstellung. Nach HAMMARSTEN geht man am besten vom Labmagen saugender Kälber aus. Nachdem dieser von den übrigen Magen getrennt ist, wird er der Länge nach aufgeschnitten und gründlich mit kaltem Wasser abgespült. Der Pylorus wird ganz fortgeschnitten, derart, daß noch 5 *cm* der großen Falten des Fundusteils mitgehen. Mittels eines Messers schabt man die Schleimhaut des Fundusteils ab. Das Abgeschabte wird mit dem 20fachen seines Gewichts an 2‰iger Salzsäure versetzt. Unter häufigem Umrühren läßt man sie bei 0–4° 24h lang einwirken. Hierauf wird filtriert, zu je 100 *cm*³ des Filtrats 1 *g* Magnesia gegeben und 5′ lang geschüttelt. Die Magnesia reißt Eiweißkörper und Pepsin mit sich. Die filtrierte Lösung kann direkt zu Labversuchen verwendet werden.

Technische Darstellung. Für Käsereizwecke wird das Lab in ganz anderer Weise hergestellt. Wir unterscheiden zwischen der fabrikmäßigen Herstellung und der Herstellung durch den Käser für den eigenen Bedarf. Dieses selbst hergestellte Lab, dessen sich die Käser in der Schweiz und in Süddeutschland, d. h. im Gebiete der Emmenthaler-Käserei, ganz allgemein bedienen, wird als Natur-

lab bezeichnet, im Gegensatze zu dem fabrikmäßig hergestellten Kunstlab. Die Vorbereitung des Rohmaterials ist in beiden Fällen die gleiche: Die frischen Labmägen gesunder junger Saugkälber werden nach dem Wässern aufgeblasen und an einem mäßig warmen, luftigen und trockenen Orte etwa 3 Monate zum Trocknen aufgehängt.

a) Herstellung von Naturlab. Der Fundusteil der getrockneten Mägen wird in kleine Stücke geschnitten und mit etwas Salz (25 *g* auf 10 Mägen) und wenig Safran gründlich gemischt. Die Masse wird mit soviel enteiweißter saurer Molke verknetet, bis sie gut aneinanderbackt. Es werden nunmehr Kugeln von etwa 10–20 *g* Gewicht geformt und auf einem Siebe an einem trockenen, schattigen, luftigen Orte etwa 14 Tage getrocknet. Gut getrocknete Labkugeln sind monatelang haltbar, schlecht getrocknete dagegen schimmeln oder faulen leicht. Bei der Herstellung von Labrollen wird der Fundusteil in breite Streifen geschnitten. Mehrere solcher Streifen werden nach der Anfeuchtung mit enteiweißter Sauermolke unter schichtweiser Zugabe von Salz aufeinandergelegt und zu einer Rolle fest zusammengewickelt. Die Trocknung erfolgt in der gleichen Weise wie bei den Labkugeln.

Zur Herstellung des Labansatzes wird die benötigte Menge Trockenmaterial möglichst fein zerrieben und mit saurer Schotte (Molke) versetzt. Ist nach 24–48^h die Extraktion beendet, so wird geseiht und das Filtrat der Kesselmilch zugesetzt.

b) Herstellung von Kunstlab. Der hauptsächlichste Nachteil des Naturlabes ist, daß es eine stets wechselnde und nur geringe Wirksamkeit besitzt; die der fabrikmäßig hergestellten Labpräparate ist wesentlich stärker und ziemlich gleichmäßig. Die Herstellungsweise weicht in den verschiedenen Fabriken etwas voneinander ab; im großen ganzen liegt ihr das Verfahren von M. Blumenthal zugrunde (*D. R. P.* 34043 [1885]). Als Arbeitsweise wird hier folgende angegeben:

2000 getrocknete Labmägen werden fein geschnitzelt und in einem Gefäße von 1500–2000 *l* mit 1000 *l* Wasser versetzt, in welchem 50 *kg* Kochsalz und 40 *kg* Borsäure gelöst wurden. An Stelle der Borsäure kann auch Glycerin, Thymol, Alkohol u. s. w. in entsprechender Menge als Antisepticum zugesetzt werden. Das Gemisch wird mehrere Tage lang durch ein langsam gehendes Rührwerk ununterbrochen in Bewegung gehalten. Durch täglich entnommene Proben wird die Anreicherung an Ferment in der Lösung verfolgt. Läßt sich keine genügende Zunahme der Wirksamkeit mehr beobachten, was nach etwa 4–6 Tagen der Fall ist, so wird die Extraktion unterbrochen. Die Extraktionsflüssigkeit wird in ein anderes Gefäß abgezogen; die den Magenschnitzeln anhaftenden Flüssigkeitsreste werden ihnen durch Zentrifugieren entzogen. Die abgezogene Flüssigkeit enthält außer dem Chymosin noch Schleimsubstanz und Pepsin, von denen sie zu befreien ist. Durch Zusatz geringer Mengen anorganischer Säuren (z. B. *HCl*) wird der Schleim gefällt und durch eine Filterpresse entfernt. Der Schleim reißt nur ganz geringe Fermentmengen nieder, so daß nennenswerte Verluste hierbei nicht zu befürchten sind. Bei vollständiger Sättigung der schleimfreien Lösungen mit Kochsalz unter Anwendung eines Überschusses hiervon fällt ein feiner Niederschlag, der das Labferment enthält, und der nach mehrtägigem Stehen abfiltriert wird. Pepsin verbleibt in Lösung. Der kochsalzhaltige Niederschlag wird auf Horden dünn ausgebreitet und vorsichtig bei Zimmertemperatur getrocknet. Dann wird die Masse fein gemahlen und durch Zusatz von Kochsalz in einer Mischmaschine auf die gewünschte Stärke eingestellt. Die Zerstäubungstrocknung und das Eindampfen bei niedrigen Temperaturen haben bisher kein sicheres Resultat ergeben.

Eigenschaften und Wirksamkeit. Über die Natur des reinen Labfermentes ist bisher nur bekannt, daß es wahrscheinlich kein Eiweißkörper ist. Aus seinen Lösungen kann es durch Kochsalz, *Mg*- und NH_4-Sulfat ausgesalzen werden. Gegen Alkali und Säuren ist es verhältnismäßig empfindlich. Die optimale Reaktion liegt bei p_H = etwa 6. Erwärmen der Lablösungen schädigt ihre Wirksamkeit schon bei 25°, schneller noch bei 38–40°; oberhalb dieser Temperatur wird sie rasch vernichtet. Die Wirkung des Labfermentes auf die Milch besteht in einer Spaltung des Milchcaseins, wobei ein kalkhaltiger Komplex – Paracaseinkalk – ausfällt. Durch Erhitzen der Milch und Oxalatzusatz kann die Gerinnung, nicht aber die Spaltung verhindert werden. Zusatz von Kalksalzen stellt sie wieder her. Die optimale Gerinnungsgeschwindigkeit liegt bei 40–41°; darunter und darüber nimmt sie rasch ab, im letzteren Falle durch Zerstörung des Fermentes. Weiterhin ist die Labungsgeschwindigkeit der Milch von der Acidität und der Labmenge abhängig (Gesetzmäßigkeiten s. Grimmer). Ansaure Milch gerinnt rascher als vollkommen süße Milch.

Die Bestimmung des Wirkungswertes erfolgt auf Grund des Storchschen Gesetzes: $l \cdot t = k$ (l = Labmenge, t = Gerinnungszeit). Voraussetzung hierfür ist eine Gerinnungszeit von mindestens 15–20′, eine konstante Acidität der Milch von 7 Säuregraden nach Soxhlet-Henkel (s. Milch) und eine Temperatur von 35°. Unter Labstärke versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Milch, welche von 1 *g* Labpulver oder 1 cm^3 Labextrakt bei 35° in 40′ zur Gerinnung gebracht werden.

Ausführung. 0,5 *g* Labpulver oder 5 cm^3 Labextrakt werden zu 250 cm^3 in Wasser gelöst. 500 cm^3 Milch werden auf 35° erwärmt, mit 5 cm^3 der Lablösung versetzt und unter ständiger Bewegung bis zur völligen Gerinnung bei dieser Temperatur belassen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $x = \frac{M \cdot 2400}{l \cdot t}$, wobei M die Milchmenge, l die Menge unverdünnten Labs, t die Zeit in Sekunden darstellt.

Beispiel: 500 cm^3 Milch wurden von 0,01 g Labpulver bei 35° in 980″ zur Gerinnung gebracht. Die Labstärke $x = \frac{500 \cdot 2400}{0{,}01 \cdot 980} = 122449$.

Verwendung des Labes s. unter Milch.

Literatur: ELLENBERGER und SCHEUNERT, Lehrbuch der vergleichenden Physiologie der Haustiere. 3. Aufl 1925. - FLEISCHMANN, Lehrbuch der Milchwirtschaft. 6. Aufl. 1920. – GRIMMER, Chemie und Physiologie der Milch. 2. Aufl. 1926. – Derselbe, Lab, in OPPENHEIMER, Bd. 3, und Fermente in der Milchwirtschaft in OPPENHEIMER, Bd. 4. – KIRCHNER, Handbuch der Milchwirtschaft. 7. Aufl. 1922 – OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen. 5. Aufl. 1925–1929. – F. CHEMNITIUS, *Chem.-Ztg.* **1929**, 705. *W. Grimmer.*

Lacajolin (CHEMOSAN-WERKE, Wien) ist Guajacollactat in syrupöser Form, auch in Perlen zu je 0,1 g mit je 0,2 g Lebertran, bei Erkrankungen der Atmungsorgane. *Dohrn.*

Lacalut (BOEHRINGER, Niederingelheim) ist Aluminiumlactat, hergestellt nach *D. R. P.* 442 857, wasserlösliches Pulver zu Spülungen, Gurgelwasser u. s. w., auch als Zahnpasta. *Dohrn.*

Lacarnol (*I. G.*) ist eine aus dem Skelettmuskel hergestellte neutrale bis schwach saure Flüssigkeit. Das Präparat entspricht in seiner Wirkung dem Kallikrein (Bd. VI, 383) bei Angina pectoris und Herzgefäßerkrankungen. Die Handelslösung ist thermostabil und haltbar. Verordnung tropfenweise, täglich 15–25 Tropfen. *Dohrn.*

Lacke sind flüssige Gemische sehr wechselnder Zusammensetzung, die den Zweck haben, Gegenstände mit schützenden bzw. verschönenden Überzügen zu versehen. Jeder Lack besteht aus Lackkörper und Lösungsmitteln. Der Deutsche unterscheidet zwischen Lack und Firnis. Bei ihm ist für den Begriff „Lack" die Anwesenheit von Lösungsmitteln, für den Begriff „Firnis" die Abwesenheit solcher notwendig. Allerdings ist der Ausdruck „Firnis" ohne Zusatz nicht ganz eindeutig. Der Franzose und der Engländer dagegen verstehen unter „vernis" bzw. „varnish" nicht das, was wir Firnis nennen, sondern Lack, während sie für Firnis den Ausdruck „huile de lin cuite" bzw. „linseed oil boiled" oder kurz „boiled oil" (gekochtes Leinöl) anwenden. Man unterscheidet im Deutschen nach dem Sprachgebrauch zweckmäßig zwischen Lacken (Lackfirnissen) und Ölfirnissen (z. B. Leinölfirnis) und definiert diese Begriffe wie folgt:

1. Lacke (Lackfirnisse) sind Auflösungen von verdickten Ölen oder von Harzen verschiedener Abstammung in gewissen Lösungsmitteln mit oder ohne Öl. Je nach der Art des Lösungsmittels unterscheidet man Spiritus-, Benzin-, Terpentinöllacke u. s. w., und da ihr Trockenprozeß bzw. die Bildung der festen Lackhaut lediglich durch Verflüchtigung geschieht, nennt man sie auch flüchtige Lacke. Tritt zu dem Harz und dem Terpentinöl oder Benzin als dritter selbständiger Bestandteil in wesentlicher Menge noch ein Öl hinzu, so gelangt man zu dem Begriff der Öllacke (fetten Lackfirnisse oder fetten Lacke). Das sind demnach Flüssigkeiten, die Lösungen von geschmolzenen Kopalen oder anderen Harzen in trocknenden Ölen und flüchtigen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol u. dgl.) darstellen oder auch Lösungen von verdickten Ölen, deren Trockenprozeß in der Weise verläuft, daß zuerst die Lösungsmittel infolge ihrer Flüchtigkeit verdunsten und Harze und Öle zurücklassen. Das trocknende Öl erfährt im weiteren Verlauf des Trocknens eine Oxydation und gleichzeitig eine physikalische (kolloidchemische) Zustandsänderung, die schließlich zur Bildung einer festen Masse von den Eigenschaften eines mehr oder weniger irreversiblen Gels führt.

2. Ölfirnisse (Firnisse, Bd. V, 373 s. d.) sind trocknende Öle, deren natürliche Trocknung durch Einverleiben von sog. Sikkativen (Trockenstoffen) (s. Firnis, Bd. V, 343) beschleunigt ist; sie enthalten im Gegensatz zu Lacken kein flüchtiges Lösungsmittel. Den Öllacken und Firnissen gemeinsam ist daher ihr Gehalt an metallischen Verbindungen, welche die Eigenschaft besitzen, obenerwähnte Sauer-

stoffwirkung auf das Öl und dessen dadurch hervorgerufene Trocknung, wenn auch nicht zu ermöglichen, so doch wesentlich durch ihre Vermittlung zu beschleunigen (s. Sikkative).

Geschichtliches. Der Name Lack stammt aus dem Sanskrit von dem Wort Laksha, d. i. hunderttausend, womit man die Menge der den Lack erzeugenden Insekten andeuten wollte. Die Erkenntnis der Tatsache, daß gewisse Harze unter den schwierigsten Bedingungen der Zerstörung durch Fäulnis zu widerstehen vermögen, hatten sich schon die alten Ägypter zu eigen gemacht, indem sie ihre präparierten Leichen (Mumien) in Leinwand wickelten, die mit Harzlösungen getränkt war. Während diese Anwendungsart bereits den Grund zur Herstellungsweise von Lacken voraussetzt, bildet die Verwendungsart von Lacken bei den Chinesen und Japanern nur die Verwertung eines schon einen Lack darstellenden Naturprodukts. Bei den Japanern läßt sich die Lackindustrie bis etwa zum Jahre 392 zurückverfolgen. Im 7. Jahrhundert wurden Lackgegenstände als Steuerzahlung angenommen. In der ersten Hälfte des 8. Jahrhunderts waren schon 5 verschiedene Lackfarben in Gebrauch und das Einlegen von Perlmutter sowie die Kunst, Gold, Silber, Kupfer und Leder zu lackieren, bekannt. Um 1500 wurden verschiedene Methoden der Lackarbeit aus China eingeführt. Die Glanzzeit der ostasiatischen Lackindustrie begann etwa um 1600. Von Europäern waren wohl die Engländer die ersten, die aus ihren asiatischen Kolonien lackierte Gegenstände ins Mutterland brachten und versuchten, Lacke herzustellen. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts versuchte man auch in Deutschland, Harzlösungen zu machen. Indes läßt sich von einer eigentlichen Lackfabrikation vor Beginn des 19. Jahrhunderts kaum sprechen. England und Holland waren die ersten Länder, die die Lacke in die Reihe der Handelsprodukte stellten. Nur zögernd folgte Deutschland und in den letzten 35 Jahren Amerika, das neben der Befriedigung des eigenen Bedarfs bald einen ausgedehnten Export nach allen Erdteilen entwickelte. Zaponlacke wurden als „Viktorialacke", „Kristalline" vor etwa 40 Jahren von dem Amerikaner FREDERIK CRANE nach Deutschland gebracht. J. PERL stellte als erster Zaponlacke in Deutschland fabrikmäßig her. Acetylcelluloselacke (Cellonlacke, Bd. III, 120) werden seit vielen Jahren als Imprägnierungslacke in großem Maßstabe hergestellt und verwendet. Seit etwa 1923 haben die neuzeitlichen Nitrocelluloselacke sowohl in Deutschland als auch in Amerika besonders in der holzverarbeitenden und in der Automobilindustrie eine Umwälzung hervorgerufen.

A. Öllacke.

Die zur Öllackfabrikation verwendeten Harze sind außer Kopalen verschiedener Herkunft Kolophonium, Bernstein, Dammar, in neuerer Zeit auch in steigendem Maße Kunstharze (z. B. Albertolkopale, Bd. VII, 6). Cumaronharze werden nicht mehr benutzt. Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommen in Betracht Terpentinöl, Kienöl, vor allem zwischen etwa 150–200° siedende Benzinfraktionen (Lackbenzin, Testbenzin, Sangajol, letzteres aus Borneo Naphtha) sowie die in etwa gleicher Höhe siedenden Benzolhomologen (sog. Lösungsbenzole). Selten und nur als Zusatz kommen auch Chlorkohlenwasserstoffe vor, wie Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Dichlorbenzol; auch hydriertes Naphthalin (Tetralin, Dekalin) wird benutzt; für fette Lacke außerdem noch trocknende Öle (Leinöl, Standöl, Dicköl) sowie chinesisches Holzöl, ferner auch Sojabohnenöl, Perillaöl, Hanföl, Sonnenblumenöl und Mohnöl (s. Firnis, Bd. V, 373). Von Kohlenwasserstoffen können nur solche von höherem Siedepunkt Verwendung finden, die auch ihren sonstigen Eigenschaften nach imstande sind, Terpentinöl zu ersetzen. Lackbenzin darf nicht unter 21° entflammen (über die Gewinnung s. Testbenzin, Bd. IV, 580). Die oberste Siedegrenze soll nicht wesentlich über 200° liegen, das *spez. Gew.* soll bei 15° möglichst nicht weniger als 0,785 betragen.

Zweckmäßig ist Einteilung und Bezeichnung der Lacke nach ihrem Verwendungszweck. Man unterscheidet darnach: I. Kopallacke für Innenanstriche (Fußboden-, Tischplatten- u. s. w. Lacke); II. für Außenanstriche (Kutschen-, Luft-, Gestell- u. s. w. Lacke); III. für Innen- und Außenanstriche, Lacke, die schnell genug trocknen, um für innere, und die widerstandsfähig genug sind, um für äußere Arbeiten verwendet werden zu können; IV. für Ofentrocknung (Silber-, Gold-, Nähmaschinen- u. s. w. Lacke); V. alle Lacke, die nicht in vorstehende Gruppen gehören (Bernstein-, Holzöl-, Harzmisch- u. s. w. Lacke). Während diese Einteilung dem Verbraucher gute Dienste leistet, ist sie für den Fabrikanten, der die Lacke auf Lager nach Zusammensetzung und Eigenschaften ordnen muß, nicht in jeder Hinsicht nur vorteilhaft. Man kann im allgemeinen sagen, daß für jeden Lack folgende fünf Eigenschaften maßgebend sind: 1. Preishöhe, 2. Grad der

Wärme- und Witterungsbeständigkeit oder überhaupt der Eignung für den besonderen Anwendungszweck, 3. Trockendauer, 4. Grad der Helligkeit und 5. Konsistenz, Verlauf, Glanz.

Herstellung. Die Herstellung der Öllacke erfolgt in der Weise, daß man die Rohharze (Kopal, Bernstein) schmilzt, wobei flüchtige Destillationsprodukte entweichen, in die heiße Schmelze ein trocknendes Öl (Leinöl, Holzöl) einrührt, Trockenstoffe zufügt und schließlich ein Verdünnungsmittel hinzugibt.

Die einzelnen Stücke des zu verwendenden Kopals sollen möglichst gleichmäßig, sowohl in bezug auf Färbung und Reinheit als auch auf Größe (Durchmesser etwa 3 *cm*) sein. (Kopalstaub soll für edlere und helle Lacke nicht verwendet werden.) Je härter der Kopal ist, desto kleiner müssen die Stücke sein. Die Temperatur, der der Kopal auszusetzen ist, soll von Anfang an hoch sein. Es ist darauf zu achten, daß in der Feuerung so viel Heizmaterial liegt, daß es zu einer Schmelze ausreicht. Ein zu langer Schmelzprozeß liefert dunkle Harze. Durch ungenügendes Feuer wird „Steigen" des Sudes verursacht. Ungleichmäßige Erwärmung hat häufig die Verkohlung einzelner Partien des Schmelzguts zur Folge. Der Gang der Schmelze beginnt damit, daß sich anfangs Wasserdämpfe entwickeln, die bei steigender Temperatur immer größere Mengen leichter Öle mit sich reißen. Alsdann kommen Kopalöldämpfe, die entzündlich sind und daher mit direktem Feuer nicht in Berührung gebracht werden dürfen. Befinden sich in der geschmolzenen Masse keine festen Stücke mehr, so hat man den sog. Ausschmelzpunkt wahrzunehmen. Man beobachtet beim Herausziehen des Rührspatels, daß die Masse stark schäumt, wodurch ein Übersteigen erfolgen kann. Erst wenn der Schaum sich wieder gelegt hat, der größte Teil der flüchtigen Bestandteile (bis zu 25 %) überdestilliert ist und der Kesselinhalt eine klare, durchsichtige, leichtflüssige Schmelze darstellt, ist der Ausschmelzpunkt erreicht. Es ist Sache des Praktikers, unter ständigem Umrühren eine gleichmäßige, nicht steigende Schmelze zu erhalten. Durch einen orientierenden Vorversuch (die Probeschmelze) wird festgestellt, bei welcher Temperatur die Zugabe des Öles stattfinden kann. Hat man in der Schmelze diejenige Temperatur erreicht, die man bei der Probeschmelze als Ausschmelzpunkt gefunden hat, so muß der Zusatz des Öles erfolgen. Bei der Herstellung von mageren Lacken wird man das Feuer mäßigen, bei fetten für eine gleichmäßige, hohe Temperatur Sorge tragen. Im ersten Fall genügt es, bei Feuerungen, die die Wärme lange zu halten imstande sind, das Feuer vollständig herauszuziehen. Im anderen Fall wird man das abgewogene und mindestens auf 200° vorgewärmte Öl in kleinen Portionen zugeben, die Temperatur nach jeder Zugabe wieder auf 310° bringen und so lange darauf belassen, bis ein mit dem Spatel auf eine Glasplatte gebrachter Tropfen nicht nur vollkommen klar erscheint (Opalescenz, Trübung, Streifenbildung, scheckiges Aussehen deuten auf Fladenbildung), sondern auch, abgekühlt und mit dem Finger berührt, sich in einen langen Faden ziehen läßt bzw. hart und durchsichtig ist. Bleibt hierbei die Mischung trotz ausgiebigen Erhitzens trüb, so war der Ausschmelzpunkt falsch, und die Schmelze ist verloren. War er aber richtig gewählt, so hält man, nachdem alles Öl allmählich zugegeben ist, den Kessel noch kurze Zeit auf einer Temperatur von 320° und fährt ihn dann nach dem Kühlraum ab. Um ein Überschäumen und Nachdunkeln des Fabrikats zu verhindern, ist es empfehlenswert, den Zusatz der Trockenmittel nicht bei zu hoher Temperatur vorzunehmen. Harzsaure und leinölsaure Verbindungen lösen sich sehr leicht in der warmen Leinöl-Kopal-Schmelze auf. Die Sikkative können aber auch dem fertigen Lack durch intensives Rühren einverleibt werden. Der Zusatz der Verdünnungsmittel geschieht im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 180°. Wesentlich niedrigere Temperatur macht das Verdünnen zu schwer, höhere bringt starke Verluste durch Verdampfung hervor. Bei der großen Temperaturdifferenz der beiden zu mischenden Flüssigkeiten ist

ein Verlust von etwa 5% normal. Zu frühes Zusetzen des Verdünnungsmittels zu der noch nicht genügend abgekühlten Harzmasse kann außer materiellen Verlusten, besonders bei eingemauerten Kesseln, auch Explosionsgefahr mit sich bringen.

Die Anwendung von gewissen Kunstharzen läßt die Herstellung insofern einfacher erscheinen, als ein Ausschmelzen nicht notwendig ist. Andere erfordern zwar vorheriges Schmelzen, weisen aber keinen Substanzverlust dabei auf. Bernstein wird von den STAATLICHEN BERNSTEINWERKEN in Palmnicken in ausgeschmolzenem Zustande vertrieben. Kolophonium und seine Verbindungen, wie Hartharz und Harzester (s. Harzindustrie, Bd. VI, 121), bedürfen gleichfalls nicht des Ausschmelzens; sie werden meistens mit Leinöl-Holzöl-Mischungen zu Lacken verarbeitet. Andere trocknende Öle werden nur wenig verwendet; in Betracht kommen Sojabohnenöl, Hanföl, Sonnenblumenöl, das dem Leinöl äußerst ähnliche Perillaöl, wenn es der Preis erlaubt.

Der Begriff Dammarlack ist nicht feststehend, da man unter Dammarharzen nicht selten auch Kopale verschiedener Herkunft versteht. Um sich nicht dem Verdacht wissentlicher Täuschung auszusetzen, sollte man in der Praxis mit Dammarlack nur solche bezeichnen, zu deren Herstellung ostindischer Dammar verwendet worden ist. Dammarharz bedarf einer besonderen Behandlung durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, um klare, blanke Lacke zu geben, die auch häufig zum Aufhellen von Kopallacken verwendet werden. Dammarlacke dienen als ganz helle Ahornlacke für Innenarbeiten, Küchenmöbel u. dgl., sowie als Bindemittel für rein weiße Farben. Wegen ihrer Weichheit und Hitzeempfindlichkeit ist ihre Verwendung auf diejenigen Fälle beschränkt, wo farblose Überzüge erstes Erfordernis sind. Lasierende, bunt- und goldgefärbte Öllacke werden durch Verwendung öllöslicher Anilinfarben wie Chinolingelb, auch Sudan, Sudanbraun u. s. w. erhalten.

Apparatur. In kleineren Betrieben sowie da, wo auf Nachbarschaft keine Rücksicht zu nehmen ist, wird das Schmelzen von Harzen auch in Kesseln ohne Kondensationsanlage vorgenommen. Die Form der Lackschmelzkessel ist verschieden. Man stellt sie in der Regel aus Eisenblech, emailliert oder blank geschliffen, her. Meist ist der Boden aus Kupfer, seltener aus emailliertem Gußeisen. Zur Erzielung ganz heller Fabrikate verwendet man auch Aluminiumschmelztöpfe. Die Deckel müssen gut schließen und sind entweder flach oder leicht gewölbt, am besten haubenartig geformt (Abb. 111). Die Temperaturkontrolle erfolgt durch Stockthermometer, deren Quecksilberröhre durch eine Metallhülse geschützt ist, oder mittels Quarzglaswiderstandsthermometer in größeren Betrieben. In letzteren benutzt man fast ausschließlich Kopalschmelzen in Verbindung mit Kondensationsanlagen. Diese können auf 2 verschiedene Arten gebaut werden: 1. Die entweichenden Dämpfe werden unter die Feuerung oder in gewisser Höhe in den Kamin geführt und dort verbrannt (Verbrennung der Gase), oder 2. sie werden, soweit es möglich ist, abgekühlt, zu Flüssigkeiten verdichtet und nur die nichtkondensierbaren Teile in den Kamin geleitet (Kondensation der Gase). In beiden Fällen aber müssen die Schmelztöpfe derart gebaut sein, daß sie geschlossen und mit Abzugrohren versehen sind. Eine der bekannten Kondensationsanlagen ist die von H. C. SOMMER NACHF., Düsseldorf, bei welcher durch Kühlung und die damit verbundene Kondensation die Dämpfe unschädlich gemacht werden. Während bisher durch Ventilator und einen entsprechend hohen Schornstein die Absaugung der

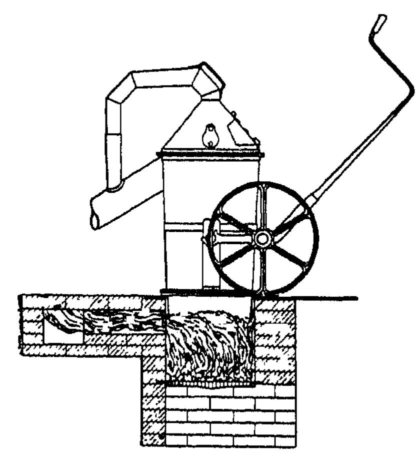


Abb. 111. Schmelzkessel, auf der Feuerung stehend, mit Destillationshaube und Abfuhrwagen von H. C. SOMMER NACHF., Düsseldorf.

Dämpfe bewirkt wurde, wird bei dieser Anlage der erforderliche Zug durch Injektoren hervorgebracht, die durch das ausspritzende Kühlwasser gespeist werden.

Über den Kesseln (vgl. Abb. 112) sind trichterförmige Hauben angeordnet, an die sich ein Rohrsystem anschließt. Am Anfang der Rohrleitung ist eine Streudüse angebracht, die unter Druck stehendes Wasser rotierend in voller Kegelform ausstreut und so zu ganz feinen Teilchen zerstäubt. Hierdurch entsteht eine Luftbewegung in der Richtung des Wasserstrahls, durch welche die dahinter befindlichen — also im Kessel aufsteigenden — Dämpfe angesaugt werden. Letztere passieren dann den vollen Kegel fein zerteilten Wasserstaubes und kommen dabei in denkbar innigste Berührung mit dem Kühlwasser. Das verbrauchte Wasser oder Lösungsmittel fließt durch eine engere Leitung ab, kann aber auch aufgefangen und im Kreislauf wieder verwendet werden (Abb. 209).

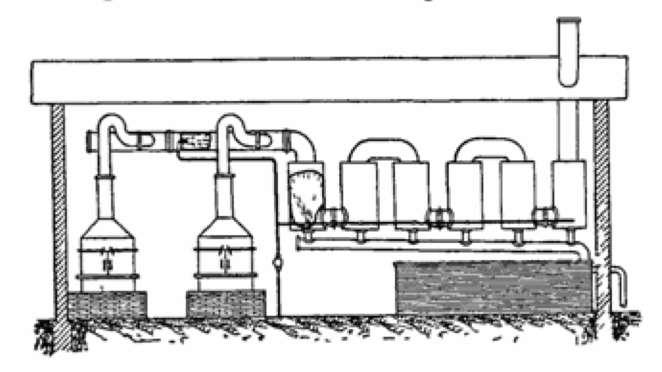


Abb. 112. Dämpfe-Absauge- und Kondensationsanlage von H. C. SOMMER NACHF., Düsseldorf.

Die fahrbaren Schmelzkessel (Abb. 111) haben einen Fassungsraum von etwa 200 *kg* fertigen Lackes, die stationären von etwa 1000—3000 *kg*. Letztere sind, wie aus Abb. 113 ersichtlich, eingemauert und dienen hauptsächlich zur Herstellung großer Mengen billiger Harz- und Asphaltlacke. Neben der gebräuchlichen Kohlen- bzw. Koksfeuerung werden von der SANGERHAUSER AKTIEN-MASCHINENFABRIK, Sangerhausen, auch Harz- und Kopalschmelzanlagen gebaut, die mit Heißwasserbeheizung versehen sind und ähnlich eingerichtet sind wie die Bd. V, 379, Abb. 224, dargestellte Firniskochanlage der gleichen Firma. Diese Anlagen mit Kondensationseinrichtungen bieten die größte Feuersicherheit, erzielen rauchfreie Siederäume

Abb. 113. Eingemauerter Kessel mit Dämpfeabsaugung (System SOMMER, Düsseldorf).

und arbeiten mit immer gleichbleibender, gut zu regelnder Temperatur, wodurch ein Verbrennen des Kesselinhaltes verhindert und helle Produkte erhalten werden. Diese Vorteile werden jedoch durch verhältnismäßig hohe Anlagekosten erkauft.

In der Nähe des Schmelzraumes befindet sich der Kühl- und Verdünnungsraum, in welchem die Lacke abgekühlt und verdünnt werden. Es wäre unzweckmäßig, die heißen Töpfe direkt auf den Steinfußboden zu setzen, weshalb man sie zur Abkühlung auf Gestellen aus Schmiedeeisen oder in sog. „blinden Feuerungen" unterbringt.

Öllacke erhalten häufig erst durch Klären das gewünschte blanke Aussehen, indem sie — ev. nach der Filtration — in Holzfässern oder Behältern aus verzinktem Eisenblech gelagert werden, die in gut durchwärmten Räumen untergebracht sein müssen. Zum Filtrieren kleinerer Mengen von Lack können besondere Sorten von Filterpapier benutzt werden; auch Filtration durch Sägespäne mittels Sack- und Schlauchfilter ist in Anwendung. Größere Mengen werden heute meistens mittels Zentrifugen, aber auch vielfach noch mittels Filterpressen filtriert.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Praxis stellt an die verschiedenen Lackarten folgende Anforderungen.

Die Überzüge von Lokomotivlack werden einer Temperatur von 80—100° ausgesetzt. Lederlack muß einen gewissen Ölreichtum besitzen, um möglichst elastisch zu sein, er wird heute häufig durch Nitrocelluloselack (S. 257) ersetzt. Für Bootslack verwendet man holzölreiche Lacke, vielfach in Verbindung mit Albertolkopalen. Kutschenlacke, die den letzten Überzug bei Wagenlackierung bilden, müssen hell und in 12^h staubtrocken sein. Eine Erhärtung soll erst nach einigen Tagen stattfinden, wobei der Hochglanz nichts einbüßen darf (vgl. auch Nitrocelluloselacke für Automobile, Eisenbahnwagen u. dgl., S. 261). Der Präparationslack, der vor dem Kutschenlack und nach dem Schleiflack aufgelegt wird, soll in etwa 10—15^h schleifbar sein. Vom Schleiflack wird in erster Linie verlangt, daß er sich nach mindestens 12^h gut schleifen läßt, ohne auszuschwitzen, zu welchem Fehler ein zu hoher Öl-, mitunter auch ein schon geringer Kolophoniumgehalt Veranlassung gibt. Feine Möbel- und Dekorationslacke müssen vor allem „hauchfrei" sein (vgl. auch „Nitrocelluloseholzlacke und -polituren", S. 261). Von Lasurlacken verlangt man besondere Helligkeit, damit sie empfindliche Farbtöne, auf die sie gelegt werden, nicht verändern. Emaillelacke müssen trotz großer Dünnflüssigkeit hochglänzende Überzüge geben, die giftfrei und abwaschbar sein müssen. Silberlacke dienen zum Überziehen von Blechen. Sie werden bei 50—80° getrocknet. Die Überzüge müssen besonders geschmeidig, stanzfähig und farblos sein. Ähnliche Eigenschaften müssen Heizkörperlacke besitzen, die zum Anstrich von Rippenheizkörpern Verwendung finden und deren Überzüge Temperaturen von 60—80° ohne Veränderung aushalten sollen. Goldlack findet als Ofenlack in der Blechemballagefabrikation ausgedehnte Verwendung, indem Weißblech, das mit diesem Lack überzogen ist, auf höhere Temperaturen erhitzt, jede gewünschte Goldfarbe erhält. Er muß schnell trocknen. Seine Überzüge dürfen, $1/2^h$ mit Wasser gekocht, bzw. 10′ mit Wasser im Autoklaven auf 116° erhitzt, keine Bestandteile an dieses abgeben. Ofenlacke müssen im allgemeinen derartig zusammengesetzt sein, daß sie unter Vermeidnng von Ablaufen und Tropfenbildung rasch anziehen.

Als rostschützende Eisenlacke werden unter anderm Asphaltlacke (s. d.) oder auch Hartharzlösungen verwendet. Der echte Japanlack (Rhuslack) ist der Milchsaft des japanischen Lackbaumes, Rhus vernicifera, der bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in feuchter Atmosphäre einen allen Reagenzien widerstehenden glasartigen Überzug gibt, den man mit einem künstlichen Produkt bisher nicht zu erreichen imstande war. Die bekannten japanischen Lackarbeiten sind mit diesem natürlichen Sekret hergestellt. In Handel und Industrie gebrauchte Bezeichnungen wie „Japanlack", „Japanika" u. a. m., sind meistens Harz-, Holzöl- oder auch Asphalt-

lacke. Sie sollen die Güte der Fabrikate andeuten, haben aber mit der Zusammensetzung des echten Japanlacks nichts gemein. Die Verwendung und Herstellung echter Bernsteinlacke ist schon seit einer langen Reihe von Jahren wesentlich zurückgegangen, da man ihre Vorzüge überschätzte und sie auch ihrer dunklen Färbung wegen nur für bestimmte Zwecke verwenden konnte. Die Art der Verarbeitung des Bernsteins ist ähnlich der von harten Kopalen. Im Handel werden auch Fabrikate als „Bernsteinlacke" angeboten, die keinen Bernstein, sondern Kopal enthalten (vgl. Asphaltlacke), so daß „Bernsteinlack" eine reine Qualitätsbezeichnung geworden ist und nichts über die Zusammensetzung aussagt.

Die amerikanischen Lackherstellungsmethoden unterscheiden sich von den bei uns üblichen dadurch, daß die hierfür benutzten Vorschriften nicht von rohem oder gekochtem Leinöl ausgehen, sondern präparierte Lackleinöle (Standardöle) verwenden, die durch langes Erhitzen von Leinöl mit Sikkativ bei niederer Temperatur hergestellt sind. Über die Gewinnung dieser Standardöle, ihre Verarbeitung auf Lacke, insbesondere auf die als Kutschlacke wichtigen elastischen Japanlacke, auf den zur Verarbeitung mit hellen Farben gebräuchlichen Japangoldgrund sei auf SEELIGMANN-ZIEKE verwiesen. Vgl. auch dort Lackspezialitäten.

Folgende Vorschriften mögen einen Anhalt geben für die Zusammensetzung einiger Lacktypen.

Schleiflack: Kongokopal 35 Tl., Leinöl 20 Tl., Holzöl 8 Tl., Bleimanganlinoleat 2 Tl., Testbenzin 35 Tl.

Überzugslack für innen: Harzester 28 Tl., Standöl[1] 34 Tl., Bleikobaltresinat 1 Tl., Testbenzin 37 Tl.

Überzugslack für außen: Albertol 20 Tl., Standöl[1] 41 Tl., Bleikobaltlinoleat 1 Tl., Terpentinöl 8 Tl., Testbenzin 30 Tl.

Harz-Holzöllack: Kolophonium 30 Tl., Calciumhydroxyd 1,5 Tl., Zinkoxyd 0,3 Tl., Holzöl 20 Tl., Leinöl 10 Tl., Bleiglätte 0,35 Tl., Mangansuperoxyd 0,15 Tl., Testbenzin 37,7 Tl.

Dammarlack: Dammar 40 Tl., Lösungsbenzol 55 Tl., Leinölstandöl 5 Tl.

Ölmattlacke haben die Aufgabe, Gegenstände aus hartem Holz (durch teilweisen Verschluß der Poren) mit einem glatten, matten oder mattglänzenden Überzug derart zu imprägnieren, daß die so behandelten Flächen gegen Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeiten möglichst unempfindlich sind. Man unterscheidet farbige und farblose Mattlacke. Letztere enthalten als Mattierungszusatz vielfach 5—8% Bienenwachs. Sie führen auch die Namen Mattine, Matteïne oder Brunoleïne. REBS verwendet als Mattierungsmittel Paraffinöl und gibt für einen farblosen Ölmattlack folgende Zusammensetzung an:

Schleif- oder Präparationslack 70 Tl., Terpentinöl 15 Tl., Paraffinöl, weißes 2 Tl., Terebine 13 Tl.

Seit vielen Jahren verwendet man besonders vorbehandeltes chinesisches Holzöl in Verbindung mit Sikkativen vielfach zur Herstellung brauchbarer Ölmattlacke. Auch werden durch Verwendung von Sumatradammar matt trocknende Lacke erhalten.

Hartmattlacke werden durch Zugabe von fettsaurer Tonerde und Tonerdehydrat zu Öllacken hergestellt. Die Tonerdeseife wird zuerst mit Benzin o. dgl. zur Quellung gebracht und dann mit dem Lack vermahlen. Goldanlegeöl (Vergolderfirnis, Mixtion, Mixtion pour doreurs) dient als Untergrund zum Auflegen und Befestigen von echtem Blattgold. Es muß dünnflüssig sein und Überzüge liefern, die nach 12stündiger Trockenzeit noch so klebrig sind, daß das Blattmetall beim Auflegen und folgenden Andrücken noch eben festhaftet.

Vergolderfirnis: Kopal hart 10 *kg*, Leinöl 10 *kg*, Standöl 7 *kg*, Terpentinöl etwa 18 *kg*, Sikkativ, flüssig 0,20 *kg*.

Als billiger Ersatz für Goldanlegeöl dienen Bronzetinkturen, die aus entsäuertem Dammar, heute auch vielfach aus gehärtetem Kolophonium hergestellt

---

[1] Standöl, das 25—35% Holzöl enthält.

werden. Man unterscheidet Benzin- und Terpentinöl-Bronzetinkturen. Compounde sind Öllacke in fester Form, die durch Anwärmen flüssig gemacht werden und in der Starkstromtechnik eine bedeutende Rolle spielen.

Compound (schwarz): Asphalt 27 *kg*, Ozokerit, roh, 54 *kg*, Harz 19 *kg*.

B. Asphaltlacke

lassen sich in Innen- und Außen- sowie in luft- und ofentrocknende Lacke einteilen. Die lufttrocknenden sind im allgemeinen magerer, die ofentrocknenden Lacke fetter zu halten. Schaltet man die Teerölanstriche aus, so sind die Bestandteile der eigentlichen Asphaltlacke: Asphalt, Kunstasphalt, Kopal, Kolophonium, auch Bernstein und andere Harze, Leinöl u. dgl., sowie Verdünnungsmittel. Der Asphalt kann auch ohne Wärmevorbehandlung verwendet werden, wird aber zur Herstellung besserer, schnelltrocknender Fabrikate vorher geschmolzen. Kunstasphalte sind für Lacke, an die höhere Ansprüche gestellt werden, nur mit Vorsicht zu verwenden, wenn nicht zu verwerfen. Nach Ansicht einzelner Praktiker sind Petroleumasphalte den Naturprodukten am ähnlichsten. Neutraler Asphalt wird vor allem zur Herstellung rostschützender Lacke verwendet (Grundlack für Türen, Nähmaschinenoberteile, Fahrradteile, Wagenuntergestelle u. s. f., ferner zur Herstellung von lauge-, säurefesten und Isolierlacken). Bottiche und Trinkwasserreservoire aus Beton werden mit Anstrichen von reinem syrischen Asphalt versehen. Bei Verwendung von Asphaltüberzügen ist in der Praxis ihre Lichtempfindlichkeit und ihr Erweichen in der Wärme zu berücksichtigen. Ausschlaggebend für die Wahl der Rohmaterialien ist der Preis, der für Asphaltlacke für bestimmte Zwecke erzielt wird.

Asphaltlack für Eisen. Bernstein, geschm. 12 Tl., Syrischer Asphalt 12 Tl., Dicköl 10 Tl., Bleiglätte 1 Tl., Terpentinöl-Benzin (1:1) 35–40 Tl.

Fahrradlack (Reparaturlack): Syrischer Asphalt 20 Tl., Hartharz 5 Tl., Flammruß, feinst 2 Tl., Terpentinöl-Benzin (1:1) 50 Tl.

Nähmaschinen-Oberteillack: Hartkopal 12 Tl., Syrischer Asphalt 5 Tl., Firnis 12 Tl., Terpentinöl-Benzin (1:1) 24 Tl.

Analyse von Öl- und Asphaltlacken: Das Lösungsmittel wird quantitativ bestimmt durch Abtreiben im Wasserdampfstrom. Der Ölasphalt wird ermittelt durch Verseifen des Lackes mit alkoholischer Kalilauge, Ausziehen der unverseifbaren Stoffe aus der Seifenlösung mit Äther, ev. Benzol (unverseifbare Anteile der Harze, Bitumina). Die aus der Seifenlösung durch Ansäuern gewonnenen Fett- und Harzsäuren werden durch Verestern der Fettsäuren nach WOLFF-SCHOLZE von den unverestert bleibenden Harzsäuren getrennt, die dem Veresterungsgemisch durch Lauge entzogen werden. Nähere Angaben s. SELIGMANN-ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, WOLFF, Laboratoriumsbuch, und WOLFF-SCHLICK-WAGNER, Taschenbuch der Lack- und Farben-Industrie.

Die technische Prüfung erstreckt sich auf das Verhalten von dem Anstrich (Farbe, Klarheit, Konsistenz), während des Trocknens (Verlauf, Trockenzeit bis zur „Staubtrockenheit" und bis zum völligen Erhärten) und nach dem Trocknen: Elastizität, Härte, Glanz, Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Sodalösung, Witterung u. s. w. je nach dem Anwendungszweck. Über die Methoden und Apparaturen s. SELIGMANN-ZIEKE und GARDNER-SCHEIFELE.

C. Spirituslacke.

Spirituslacke sind Lösungen von Harzen in Spiritus. Als Harze werden verwendet: Naturschellack, gebleichter Schellack, Sandarak, bestimmte Kopalarten, Kolophonium, Drachenblut, Gummigutt, Mastix, Akaroid u. a. m., ferner alkohollösliche Kunstharze, wie Bakelit, Laccain u. s. w. (s. Bd. VII, 1). Als Lösungsmittel benutzt man außer Spiritus Amylalkohol, Amylacetat, Holzgeist, Aceton, Acetonersatz (Ketone, wie Methyläthylketon), Äther, denen auch Zusätze von Benzin, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen gemacht werden. Zur Erhöhung der Elastizität und des Glanzes werden Beigaben von Weichharzen, venetianischem Terpentin, dickem Terpentin, Elemi, Ricinusöl, Copaivabalsam, Campher, Tolu- und Perubalsam, Galipot und Mastix gemacht. Auch hat man versucht, Leinölfettsäuren und Kautschuk den Spirituslacken einzuverleiben, um ihnen erhöhte Elastizität und den Charakter von Öllacken zu verleihen. Bunte und goldfarbige transparente Spirituslacke werden durch Lösen geeigneter möglichst lichtechter Anilinfarben erhalten (Metall-, Gold-, Brillant-, Emaille- und Glühlampenlacke).

Herstellung. Für den Großbetrieb hat es sich als praktisch erwiesen, *konz.* Harzlösungen, sog. Halbprodukte (1:1, 1:1½, 1:2) anzufertigen, aus denen durch Hinzufügen von Verdünnungsmitteln, *konz.* Farblösungen, Elastica u. dgl. Grund- oder Basislacke und Fertigfabrikate hergestellt werden. Der Spiritus wird zur Herstellung von Lacken und Polituren in der Regel mit ½% Terpentinöl steueramtlicherseits denaturiert. Harze werden zwecks schnelleren Lösens auf der Harzmühle möglichst fein gemahlen. Harzlösungen werden vor dem Lagern bzw. vor der Filtration durchgeseiht, wobei als Filtermaterial dichtes Gewebe, feinmaschiges Drahtsieb o. dgl. verwendet wird. An maschinellen Vorrichtungen für die Spirituslackfabrikation sind notwendig: Dampfkessel, Motor, Harzmühle, Rührwerk, Roll- oder Schüttelfässer, Filter (Sack- oder Schlauch- und Faßfilter), Filterpresse und Farbmühlen; an Hilfsapparaten: Harztrockenschrank mit Dampfheizung, Lackrückstandspresse und Wasserbäder mit Dampfschlange.

Die Farbmühlen sind mit Trichter versehen (Bd. IV, 469, Abb. 279). Sie enthalten aber Porzellanmahlkörper an Stelle der daselbst abgebildeten Steine und sind zur Fabrikation von Spiritusdecklacken besonders geeignet. Walzenmühlen sind für diesen Zweck unbrauchbar, da die große freiliegende Reibfläche den Spiritus zu leicht verdunsten lassen würde.

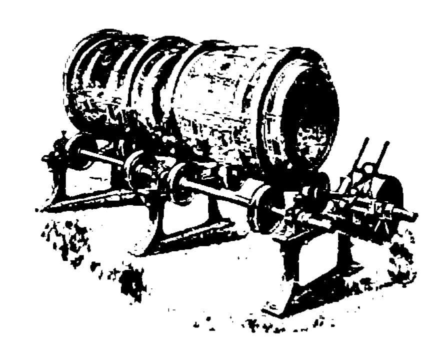


Abb. 114. Rollfässer für Spirituslackfabrikation.

Die Magazine, in welchen Lackreservoire aufgestellt sind, sollen geräumig, luftig und für alle Fälle heizbar sein, damit auch in der kalten Jahreszeit eine gleichmäßige Temperatur von etwa 15° möglich ist.

Das Lösen der gemahlenen Harze in Spiritus oder anderen Lösungsmitteln geschieht entweder im Rührfaß mit Rührknüppel von Hand oder im Großbetrieb auf maschinellem Wege im Roll- oder Schüttelfaß. Meist sind ½ bis 1 Dutzend Rollfässer (Abb. 114) zu einer Batterie vereinigt, die, auf einem gemeinsamen Gestell angebracht, an eine Welle angeschlossen sind. Das Entleeren geschieht in Blechtrommeln oder Lackkübel.

W. Schütze bringt in der *Farben Ztg.* **16**, 609 [1910] die Beschreibung einer Anlage zur Spirituslackfabrikation. Die Fässer ruhen auf einem Gestell, unter dem auf einem niedrigen Wagen ein Behälter steht, der den doppelten Inhalt der Fässer aufzunehmen imstande ist. Dieser Behälter ist mit einer gröberen Filtriervorrichtung versehen und hat dicht unter dem Boden ein mit einem Abflußhahn versehenes Ausflußrohr, das durch den Fußboden in die untere Etage oder den Keller in einen Filtrierapparat führt. Letzterer steht auf einem Bock, so daß man unter seinen Ausflußhahn bequem ein Barrel legen kann. Der Fabrikationsprozeß verläuft, wie folgt: Nachdem die Lösung erfolgt ist, läßt man den fertigen Lack in die unter den Fässern stehenden Behälter laufen und öffnet den Hahn, der den Weg nach dem Filtrierapparat versperrt. Nach Passieren des Filtrierapparates wird der blanke Lack in einem untergestellten Barrel aufgefangen. Mit 6 Schüttelfässern lassen sich bei 2maliger Beschickung und richtiger Bedienung an einem Tage etwa $2 \times 150 = 300\ kg \times 6 = 1800\ kg$ Lack fertigstellen. Nach Andés ist ein mit Rührwerk versehener Dampfkochapparat, der im wesentlichen aus einem mit Dampfmantel, Thermometer, Einfüllöffnung, Ablaßhahn versehenen heizbaren Rührkessel besteht, zur Fabrikation von Spirituslacken gut geeignet. Vgl. auch Seeligmann-Zieke, 1930, S. 105. In demselben Kapitel sind auch andere zum Lösen von Harzen in Spiritus in der Praxis verwendete Vorrichtungen beschrieben.

Vorschriften. a) Spirituslacke ohne Deckfarbe. Nach der Art des Harzes werden Spirituslacke ohne Deckfarbe als Schellack-, Sandarak-, Kopal-, Mastix-, Harz-, Akaroid- und gemischte Lacke bezeichnet.

Etikettenlack: Kopal 43 Tl., dicker Terpentin 5 Tl., Spiritus (92%) 52 Tl.

Strohhutlack: Schellack, Lösung (1:1) 20 Tl., Gallipot, Lösung (1:1) 2 Tl., Spiritus (92%) 78 Tl.

Metallack: Schellack, gebleicht 17 Tl., Körnerlack 6,6 Tl., venezianischer Terpentin 0,4 Tl., Spiritus (90%) 76 Tl.

Aquarellbilderlack: Sandarak 22 Tl., venezianischer Terpentin 11 Tl., Spiritus (95%) 67 Tl.

Englischer Dosenlack: Sandarak 25 Tl., Mastix 5 Tl., venezianischer Terpentin 4 Tl., Spiritus (95%) 66 Tl.

Vergolderfirnis: Sandarak 25 Tl., Elemi, weich 5 Tl., Mastix 5 Tl., Weingeist 65 Tl.

Papierlack: Kopal (Benguela) 30 Tl., Elemi, weich 5 Tl., Spiritus (92%) 65 Tl.

Spielwarenlack: Harz, hell 42 Tl., dicker Terpentin 4 Tl., Spiritus (92%) 54 Tl.
Mastixlack: Mastix, hell 28 Tl., venezianischer Terpentin 2 Tl., Spiritus (95%) 70 Tl.
Fußbodenlack: Schellack, blond 30 Tl., venezianischer Terpentin 3 Tl., Spiritus (92%) 67 Tl.
Holzvergolderlack: Sandarak, hell 4,5 Tl., Elemi, weich 4,5 Tl., Mastix 4 Tl., Spiritus (95%) 87 Tl.
Isolierlack: Schellack, gebleicht 14,5 Tl., Sandarak, hell 14,5 Tl., Elemi, weich 3 Tl., Spiritus (92%) 68 Tl.

Goldlacke (Vernis d'or). Drachenblut und Gummigutt in Verbindung mit Elemi, Mastix, Körnerlack und anderen Harzen dienen zur Herstellung von Goldlacken, die weißen oder gelben Metallen oder Bronzeüberzügen ein goldartiges Aussehen verleihen.

Unter Politur versteht man eine Lösung von Schellack in hochprozentigem Spiritus, in der das Wachs (Schellackfett) in Form feiner Tröpfchen schwebt. Zur Herstellung der einfachen weißen Tischlerpolitur wird heller Schellack in der 4–5fachen Menge Spiritus gelöst. Politurlacke sind Polituren mit einem Zusatz von venezianischem Terpentin. Russische Politurlacke werden durch Filtration vom Wachs befreit, um besonders hochglänzende Überzüge zu liefern; sie besitzen meist Mastixzusatz. (Nitrocelluloseholzlacke bzw. -Polituren vgl. S. 261.)

Englische Politur: Orangeschellack 20 Tl., Holzgeist 80 Tl.
Russische Politur: Schellack 26 Tl., Benzoë 5 Tl., Mastix 5,5 Tl., Spiritus (96%) 63,5 Tl.
Russischer Politurlack: Schellack 16,5 Tl., Mastix, hell 6,5 Tl., venezianischer Terpentin 3 Tl., Spiritus (96%) 74 Tl.

b) Spirituslacke mit Deckfarben. Als Grundlacke werden Lösungen von meist hohem Harzgehalt unter Beigabe von Elastica benutzt, die mit 20–30% trockenen Körperfarben vermahlen werden. Zu ihnen gehören Faß-, Maschinen- und Modellglasuren, Leder-, Schulwandtafel-, Fußboden- und Heizkörperlacke sowie Anstrichmassen. Von Körperfarben werden verwendet für Weiß: Lithopone, in neuerer Zeit auch Titanweiß-Standard (ohne Zinkweiß); für Schwarz: Ruß oder Beinschwarz; für Blau: Pariserblau, Ultramarin; für Gelb: Chromgelb und Zinkgelb; für Orange: Chromorange; für Grün: Chromgrün; für Rot: Zinnober, echt oder imitiert; für Braun: Umbra, Manganbraun; für Grau: Lithopone mit Ruß oder Beinschwarz, auch in Mischung mit Ultramarin.

Modellglasur: Schellack 30 Tl., Manilakopal 10 Tl., Spiritus (95%) 60 Tl.
Lederlack, schwarz: Orangeschellack 21 Tl., dicker Terpentin 5 Tl., Spiritus (95%) 72 Tl., Lampenruß, feinst 2 Tl.
Schul-Wandtafellack: Schellack, blond 18 Tl., Spiritus (95%) 66 Tl., Schmirgel 10 Tl., Beinschwarz 6 Tl.

Spiritusdecklacke werden aus transparenten Grundlacken hergestellt, die mit Körperfarben (Metall- oder Erdfarben) auf Farbmühlen vermahlen werden. Sie sind je nach der Art des Grundlackes und dem Gehalt an Farbpulver Glanz- oder Mattlacke. Auch im Kunstgewerbe spielen Spiritusdecklacke zur Imitation echter Patinierung, z. B. von Barbédiennebraun, Pompejanischgrün und ähnlichen Imitationsfarben, eine Rolle und werden dann Patinalacke genannt.

Verwendungsgebiete von Spirituslacken. Spirituslacke werden da verwendet, wo es sich um rasches Trocknen ohne Wärmezufuhr handelt, z. B. in der Holz- und Möbelindustrie als Polituren, Politurlacke, Resonanzbodenlacke, Porenfüller u. s. w., in der Metallwarenindustrie zur Erzeugung von Schutzüberzügen, Mattierungen, Goldimitationen u. s. f., in der Hutindustrie als Appreturen und Glanzlacke, in der Lederwarenbranche zur Erzielung bunter, matter oder glänzender Überzüge, in der Korbwarenindustrie zum bunten oder farblosen, matten oder glänzenden Überziehen von Geflecht. Im Brauereigewerbe braucht man Spirituslacke zum Anstrich von gepichten Maisch- oder Gärbottichen, Standgefäßen, Lagerfässern u. dgl. (Bottichlacke, Faßglasuren). Als besondere Gruppe für Holz sind anzuführen: Schul-Wandtafellacke, Sarglacke, Modellglasuren und Fußbodenfarben. Von Industrien, die große Mengen verbrauchen, spielen die optische, die Beleuchtungs- und die Metallwarenindustrie eine große Rolle. Die Papierindustrie konsumiert Spirituslacke, wie: Lithographie-, Buchbinder-, Kupferstich-, Etiketten-, Landkarten-, Tapeten-,

Trauerrandlacke, Fixativ für Kreidezeichnungen, Ölbilderlacke u. a. m. Auch die Porzellan- und Glasindustrie beteiligt sich am Spirituslackverbrauch in Form farbiger Glühlampenlacke, Emaillelacke, bunter Dekorationslacke, Matt- und Glanzlacke u. s. f. In der feinen Metallwarenindustrie spielen goldgefärbte Metallacke sowie die bekannten Messing- oder Mechanikerlacke eine große Rolle, durch welche gelbes Messing jede gewünschte Goldnuance erhält. Als Untergrund für feine Spirituslacke dienen: Messing, Bronze, Rotguß, Silber, Aluminium, versilbertes und vermessingtes Eisen; für Spiritusdecklacke: Zinkguß, Kunstbronze, Weißmetall, Hartblei (Kunstguß), Weißblech u. s. w. Spirituslacküberzüge erreichen schon nach kurzer Zeit ihre volle Härte. Sie brauchen kaum eine geringe Wärmezufuhr. Eine chemische Veränderung (Sauerstoffaufnahme, wesentliches Nachhärten u. dgl.) tritt beim Trockenprozeß im allgemeinen nicht ein (Unterschied von Firnissen). Der farblose Spirituslack spielt in der Metallwarenbranche und im Kunstgewerbe als Schutzlack eine bedeutende Rolle. Das Überziehen eines Gegenstandes mit Spirituslack wird Vernieren, der Lack Vernis genannt. Nicht selten macht man letzterem kleine Zusätze von Lavendel- oder Rosmarinöl, um ihm einen angenehmen Geruch zu verleihen. Eine so parfümierte, filtrierte Lösung von gebleichtem Schellack in 96%igem Spiritus führt den Namen Pariser Lack. Metallacke werden auf Gußteile mit Borstenpinsel, auf glatte Flächen mit weichem Haarpinsel oder Watte aufgetragen. Das zu vernierende Metall wird zweckmäßig schwach vorgewärmt, um Hauchbildung oder Anlaufen zu vermeiden. Brassoline sind Kaltlacke. Farblose Spirituslacke müssen trotz Dünnflüssigkeit so viel Harzgehalt besitzen, um bei einmaligem Auftragen auf Metall einen glänzenden, nicht irisierenden Überzug zu geben.

Prüfung. Die laufende Betriebsuntersuchung der fertigen Spirituslacke bezieht sich vielfach vor allem auf praktische Qualitätsproben, die genügend und schnell über die Güte des Zwischen- oder Fertigfabrikats aufklären. Der Lackanalytiker aber muß Eigenschaften und Aussehen der Harze in rohem und gelöstem Zustande genau kennen. Aus praktischen Gründen wird er sich Versuchsflüssigkeiten unverfälschter Rohmaterialien herstellen, deren physikalische und chemische Konstanten ihm geläufig sind. Für diese ist die Beobachtung vieler Momente notwendig: Farbe, *spez. Gew.*, Viscosität, Säuregrad, Aufguß auf Blech, Art des Trocknens, Lackrand, Ablaufen des Aufgusses, Trockengehalt u. dgl. Titrationen können neben aufmerksamer Beobachtung äußerer Merkmale bei der Untersuchung einfacher Harzlösungen aufklärend wirken. Mehrfache fraktionierte Destillation stellt den prozentualen Gehalt an Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln fest.

D. Celluloselacke.

Hierunter versteht man die Nitrocellulose- bzw. Acetylcelluloselacke, Produkte, die der Kürze halber auch mit „N-Celluloselacke" bzw. „A-Celluloselacke" bezeichnet werden[1]. Über Lacke aus Acetylcellulose s. Bd. **I**, 132. Erwähnt sei ferner, daß auch die Äthylcellulose (Bd. **I**, 751) sowie die Benzylcellulose (Bd. **VII**, 64, Kunstseide), BZ-Cellulose der *I. G.*, zur Herstellung elastischer, mechanisch sehr widerstandsfähiger, alkali- und säurefester Lackschichten empfohlen wird.

Nitrocelluloselacke. Diese werden zweckmäßig eingeteilt in 1. Zaponlacke und 2. neuzeitliche Nitrocelluloselacke. Rohmaterial für die Lacke der 1. Gruppe sind Nitrocellulosen, die hochviscose Lösungen geben, während für die 2. Gruppe nur solche Nitrocellulosen benutzt werden können, die niedrigviscose Lösungen geben. Ferner werden Lösungs- bzw. Weichmachungsmittel, natürliche Harze und Kunstharze sowie Harzester als Rohmaterialien verwendet. Über deren Eigenschaften, Anwendungsarten vgl. auch Richtlinien für die Herstellung von Celluloselacken. H. Deeck, Farbe und Lack **1927**, 497.

Um über die Zaponlacke zu dem Typ der neuzeitlichen Nitrocelluloselacke zu gelangen, war es notwendig, dem neuen Fabrikat mehr „Körper" zu geben, der den Untergrund besser ausfüllte. Der neue Typ mußte also dem Harzlack ähnlicher werden, ohne aber die guten Eigenschaften des alten Zaponlackes — vor allem dessen

[1] F. Zimmer, Nomenklatur: Celluloselacke, *Farben Ztg.* **33**, 505 [1927]. — Derselbe, Nitrocelluloselacktypen, ebenda **32**, 1258 [1927].

elastische Härte — zu verlieren. Dies wurde vor allem möglich durch Schaffung niedrig-viscoser Nitrocellulosearten, deren hochkonzentrierte Lösungen stark füllend wirken, die aber dabei noch leichtflüssig genug bleiben müssen, um praktisch verwendbar zu sein.

Weitere körpergebende Rohmaterialien für Nitrocelluloselacke sind Harze und Harzester sowie ein wesentlicher Teil von Weichmachungsmitteln, soweit diese von festem Aggregat oder von hohem Schmelz- bzw. Siedepunkt sind. Das Mengenverhältnis von Nitrocellulose zu Harz bzw. Weichmacher spielt für die Qualität der Lackschicht eine Hauptrolle. Es richtet sich wiederum nach den jeweiligen Ansprüchen, die die Praxis an die betreffenden Lacküberzüge stellt.

Soweit es sich um Lösungsmittel und Weichmachungsmittel handelt, sind die Rohmaterialien zur Fabrikation für Zaponlacke und für neuartige Nitrocelluloselacke vielfach die gleichen. Ein grundsätzlicher Unterschied aber besteht im rezeptmäßigen Aufbau beider Lacktypen, sowie in der Wahl der verschiedenen Nitrocellulosearten. Dagegen besteht in der fabrikatorischen Herstellung beider Lacksorten eine große Ähnlichkeit, weshalb bei Beschreibung der Apparatur Unterschiede für beide Lacktypen im folgenden nicht gemacht werden.

Durch die Herstellung niedrigviscoser Nitrocellulose-Arten ist das Problem gelöst worden, für die Lackfabrikation brauchbare hochkonzentrierte Nitrocelluloselösungen herzustellen, die trotz ihres hohen Wollegehalts (25% und darüber) eine Viscosität besitzen, die sie zur Verwendung als Lacke geeignet macht.

Bei der Herstellung dieser neuzeitlichen Wollesorten (s. auch Bd. **IV**, 766) im großen spielen Konzentration der Salpetersäure, Regulierung der Temperatur des Reaktionsgemisches und Dauer der Einwirkung eine wesentliche Rolle. Verlängerte Reaktionsdauer, schwache Salpetersäure und (vergleichsweise) höhere Nitrierungstemperatur veranlassen die Erzielung niedrigviscoser Wollearten, wobei die Ausbeute allerdings gering sein soll. Nach einem anderen Verfahren werden hochviscose Wollearten durch Kochen mit Wasser unter Druck bzw. Behandeln mit Wasserdampf in niedrigviscose übergeführt, Herstellungsarten, die rationeller sein sollen als die erstgenannte. Nach dem *E. P.* 130 141 [1917] soll die Viscosität von Nitrocelluloselösungen durch Erhitzen in geschlossenen Gefäßen auf 60° oder mehr wesentlich herabgedrückt werden.

KEYES (*Ind. engin. Chem.* 17, 558 [1925]; Ref *Kunststoffe* 15, 153 [1925]; LUCKER, *Journ. Ind. engin. Chem.* 13, 623 [1921]), teilt — unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit und der Viscosität ihrer Lösungen — die Nitrocellulosearten in folgende 4 Gruppen ein:

1. Alkohollösliche Nitrocellulosen (*N*-Gehalt 11,5–11,7%) mit einer Viscosität von einer halben Sekunde; löslich in wasserfreiem Alkohol, Estern und Ketonen.
2. Regularlösliche Nitrocellulosen (*N*-Gehalt 12–12,2%) von der gleichen Viscosität löslich in Estern, Ketonen und deren Mischungen mit Alkoholen.
3. Dope-Nitrocellulosen (*N*-Gehalt 11,8–12,4%) mit einer Viscosität von 15–30 Sekunden; löslich in Estern und Ketonen, aber in geringerem Ausmaße als 2.
4. Lacknitrocellulosen (*N*-Gehalt 11,8–12,4%) mit einer Viscosität von 60–80 Sekunden.

Während 1. und 2. für moderne Lacke (Nitrocellulose-Autolacke und Holzlacke) in Verbindung mit Harzen und Pigmenten, 3. für Kunstlederlacke in Betracht kommen, stellt 4. die Grundlage der Zaponlacke für Messing- und Metallüberzüge dar.

1. Zaponlacke werden schon seit länger als 40 Jahren hergestellt und in einer großen Reihe von Industrien verwendet. Sowohl Celluloid als auch bestimmte Kollodiumwollearten lösen sich in Amylacetat, Butylacetat, Aceton und in anderen Ketonen, Ameisensäureäthylester, Essigäther sowie in einer ganzen Anzahl anderer mit Säuren veresterter Alkohole, ferner auch in Holzgeist, Äthyläther, Essigsäure u. dgl. Diese Lösungen zeigen je nach der Nitrierungsstufe der Cellulose und der Qualität der Lösungsmittel ein sehr verschiedenes Verhalten. Das Lackieren eines Stückes mit derartigen Nitrocelluloselösungen wird Zaponieren genannt. Aus Kalkulations- und technischen Gründen werden ihnen Zusätze von Kohlenwasserstoffen, Benzin, Benzol, ferner auch von Amylalkohol, Spiritus, seltener auch von gechlorten Kohlenwasserstoffen u. dgl. gemacht. Die verwendeten Lösungs- und Verdünnungsmittel

müssen für Zaponfabrikation wasserfrei und neutral sein. Treten beim Lackieren Irisfarben auf, so ist die Lösung zu stark verdünnt. Das praktisch wichtigste Lösungsmittel für Nitrocellulose für Zaponlackfabrikation war bis vor wenigen Jahren Amylacetat, das aber heute vielfach auch durch Butylacetat ersetzt wird. Die Zusammenstellung verschiedener in der Patentliteratur vorgeschlagener Ersatzmittel ist in *Kunststoffe* **1**, 201 [1911] gegeben. Die Viscosität des Zaponlackes spielt für seine Verwendung in der Praxis eine besonders wichtige Rolle. (Über Lösungs- und Verdünnungsmittel für Nitrocelluloseesterlacke und Viscosität der Nitrocelluloseesterlacke vgl. F. ZIMMER in SEELIGMANN-ZIEKE 1930.)

Von vielfach verwendeten neuzeitlichen Lösungsmitteln sind außer Butylacetat beachtenswert: verschiedene Milchsäureester, ferner die geruchsschwachen Glykoläther und auch das langsam verdunstende Adronolacetat (Hexalinacetat). Von modernen, praktisch verwendeten Weichmachungsmitteln sind folgende von Wichtigkeit: Trikresylphosphat, Dibutyltartrat, Diäthylphthalat, Triacetin und Sipalin, außer den heute noch vielfach verwendeten: Campher, Ricinusöl und Triphenylphosphat. Meistens finden Gemische mehrerer Weichmachungsmittel nebeneinander Verwendung (vgl. später.)

Eigenschaften und Verwendungsgebiete. Zaponlacke haben die Eigenschaft, Metalle u. dgl. mit einem ganz dünnen, die Oberfläche nicht verändernden Überzug (Film) zu versehen, der auf entfettetem Untergrund sehr fest haftet. Farblose und bunte Zaponlacke dienen zum Schutz und zur Dekoration feiner Metallwaren wie von Bau- und Möbelbeschlägen, Lampenteilen, Kronleuchtern, kunstgewerblichen Artikeln, Uhrenfurnituren, Silberwaren u. s. w., ferner zum Überziehen von Glas (Glühlampenlacke), Porzellan, Holz, Papier (Dokumentenlacke, Spielkartenlacke), Stoffen und Geweben (Isolierlacke, wasserdichte und abwaschbare Tapeten), Leder, Lederimitationen, Kunstmassen (Galalith, Bakelit), ferner als Rostschutzmittel für Eisen u. s. w. In ausgedehntem Maße werden bunte Zaponlacke ferner zum Dekorieren von poliertem Celluloid verwendet, wobei dieses den Charakter von geschliffenem Gestein, wie Achat, Onyx, Lapis lazuli, oder auch von Schildpatt und Büffelhorn erhält (vgl. F. ZIMMER, Über bunte Lackeffekte, *Kunststoffe* **2**, 6 [1912]). Durch geeignete Wahl der Lösungsmittel von verschiedener Verdunstungsgeschwindigkeit ist man imstande, ohne Beigabe von Mattierungsmitteln, matte, selbst weiße Überzüge zu erhalten (*D. R. P.* 161 213). Infolge der Flüchtigkeit ihrer Lösungsmittel trocknen Zaponlacke besonders rasch. Die Überzüge haben schon nach ganz kurzer Zeit ihre volle Härte, ohne nachzukleben. Auch bei höherer Temperatur weichen diese nicht nach, so daß zaponierte Metallgegenstände schon nach $^1/_2$stündigem Trocknen (bei etwa 50—60°) verpackt und verschickt werden können.

Zaponieren. Zaponlacke werden zum Streichen, Tauchen, Spritzen oder auch zum Gießen eingestellt. Kleinere Gegenstände, wie Knöpfe, Schnallen, Gürtelschlösser od. dgl., werden im Kleinbetrieb vielfach gestrichen oder getaucht, größere Gegenstände oder Massenartikel im Großbetrieb mit Spritzpistolen behandelt. Das Zaponieren muß im staub- und zugfreien, angewärmten Raum vor sich gehen (16°). Die Gegenstände müssen durchaus sauber, trocken und vor allem fettfrei sein, um zu verhindern, daß der Film sich losschält. Man läßt zaponierte Stücke bei Zimmertemperatur trocknen oder erwärmt sie etwa $^1/_4{}^h$ auf 50—60°. Zu Tauchbehältern oder Lagergefäßen werden Weißblech-, Steingut- oder Emaillegefäße benutzt, die außer Gebrauch stets gut bedeckt gehalten werden müssen, um Eindicken zu verhüten. Gold- oder buntgefärbte Zaponlacke werden als Streichzapongold, Zaponmattlack, Mattgold, Stanzzapon, Blackzapon u. dgl. in den Handel gebracht und sind in der Regel als Streichlacke eingestellt, werden aber auch vielfach als Spritzlacke geliefert. Während sich farblose, dünnflüssige Nitrocelluloselösungen zum Tauchen besonders eignen, sind buntgefärbte (transparent) dafür

meistens nicht verwendbar, da an den Stellen, wo die Lackschicht dicker ist, Fehlstellen entstehen. Einwandfreie Resultate erzielt man durch das in der Praxis vielfach verwendete Tauchgoldverfahren (*D. R. P.* 84450), nach welchem zaponierte, warm getrocknete Stücke aus Messing oder vermessingtem Eisen in verdünnte spirituöse Farblösungen getaucht werden, wodurch sie jeden beliebigen Goldton erhalten. Deckende bunte Zapon-Lederlacke werden unter anderem zum Einsetzen von künstlich genarbtem Leder schon seit einigen Jahrzehnten in großen Mengen zur Herstellung von Antikleder benutzt (vgl. Nitrocelluloselederlacke). Zur Ausführung dieses Lederfärbeverfahrens wird künstlich genarbtes Leder mit bunten oder schwarzen deckenden Zaponüberzügen versehen, die nach kurzem Trocknen mit Lösungsmittel von den Höhen entfernt werden, so daß die Farben nur in den Tiefen der Narben sitzen bleiben. Uber Lederlacke s. auch *Kunststoffe* **1916**, 157; **1917**, 91.

Die Verfahren zur Herstellung von Zaponlacken für Imprägnierungszwecke laufen mehr oder weniger darauf hinaus, Nitrocelluloselösungen mit wechselnden Zusätzen von Harzen, Fetten, Ölen, auch Wachs, Ricinusöl u. dgl. zu versehen. Die in der Regel ziemlich konzentriert gehaltenen Lacke müssen aber so dünnflüssig sein, daß sie Gewebe, Stoffe und Tapeten bis zu einem gewissen Grad durchdringen. Das Aufbringen geschieht durch Tauchen, Bürsten oder bei großen Flächen meistens durch Aufspritzen. Die so behandelten Stoffe sind wasserdicht, abwaschbar und besonders elastisch. Ausfürliche Angaben s. Lederersatz (Kunstleder, Pegamoid), Bd. **VII**, 272. Über die Verwendung von Zaponlacken zum Imprägnieren gestärkter Wäsche s. *D. R. P.* 242780 und insbesondere unter Dauerwäsche Bd. **III**, 549.

Herstellung der Nitrocelluloselacke. Die Rohmaterialien für Nitrocelluloselacke, Nitrocellulose, Lösungsmittel u. dgl., werden in Mischung miteinander in drehende bzw. schüttelnde Bewegung versetzt, bis völlige Lösung eintritt. Die Lösungsdauer ist abhängig von der Art der Nitrierung der Cellulose sowie von der Qualität der Lösungsmittel. Für den Großbetrieb sind Bottiche mit Rührwerk von etwa 500–600 *l* Inhalt erforderlich, die mit gut schließenden Deckeln versehen sind und auf einem Bock stehen, der das Abfüllen in Kannen od. dgl. ermöglicht. Der Deckel ist mit leicht lösbaren Klammern aufmontiert. Ist Erwärmung des Lösungsgutes angebracht, dann ist die Verwendung doppelwandiger Kessel notwendig, die Heizung mit Wasserdampf zulassen. Nach dem französischen Verfahren wird weiches Rohcelluloid aus Knetmaschinen (Bd. **III**, 134), das also noch ungefähr 20% Alkohol enthält, in einem luftdicht verschließbaren Behälter der Einwirkung eines starken Vakuums ausgesetzt, wodurch der Alkohol rasch verdunstet und das Celluloid in eine schwammige aufgeblähte Masse übergeführt wird. Die Compagnie Générale de Chromolithographie, Paris, stellt aus diesem schwammförmigen Celluloid, das infolge seiner physikalischen Beschaffenheit besonders leicht löslich ist, nach dem *D. R. P.* 27031 Celluloidlacke her. (Über Apparatur s. Seeligmann-Zieke, 1930.)

Zur Fabrikation zähflüssiger Klebmassen, Pasten u. dgl. werden Rührwerkkessel benutzt, die auch eine geringe Erhitzung durch Dampfzuführung gestatten.

Zur Verarbeitung von Filmabfällen werden Rührwerktrommeln mit eingebauten Schaufeln verwendet, die bei jeder Umdrehung die Abfälle vom Boden heben und herumschleudern, wodurch eine Beschleunigung des Lösungsprozesses erzielt wird.

Als Lagergefäße werden Holzreservoire, die mit Weißblech ausgeschlagen sind, Weißblechtrommeln oder in neuester Zeit auch Aluminiumgefäße verwendet. Um einen eventuellen Bodensatz abzuziehen bzw. um die geklärte Lösung von diesem zu trennen, werden Aluminiumgefäße mit 2 Abzugshähnen benutzt, die für zähflüssige Massen mit einer Vorrichtung zum Ausdrücken versehen sind.

Rührwerkkessel, Rührtrommeln und Standgefäße, die für Celluloselackfabrikation geeignet sind, liefern z. B. die Schmidding-Werke, Köln-Mansfeld.

Nach dem *E. P.* 6542 erhielt 1892 der erste Fabrikant von Nitrocelluloselacken, Fred. Crane, New Jersey, U. S. A., Zaponlacke, indem er in Aceton und höheren Ketonen Nitrocellulose löste und mit einem Gemisch von Holzgeist bzw. Aceton und Amylacetat sowie Benzin versetzte. J. E. Poisseau stellt nach dem *F. P.* 41096 Perlmutterlacke her, indem er nach einem besonderen

Verfahren präparierte Fischschuppen in Zaponlacken suspendiert und dieser Mischung Eiweißstoffe, Gelatine, Agar-Agar u. dgl. beigibt. Um einen besonders feinen Glanz auf Holz unter Erhaltung der Naturfarbe des Korns desselben beim Auftragen eines Lackes zu erzielen, werden nach dem *D. R. P.* 66199 Zaponlacke und Mischungen von solchen mit Harzlacken benutzt. Zaponlederlacke sind hochprozentige Lösungen von Nitrocellulose, denen zur Erzielung der für Leder notwendigen Geschmeidigkeit bestimmte Zusätze gemacht werden (vgl. auch S. 259). Nitrocellulosedecklacke werden in derselben Weise wie Spiritusdecklacke hergestellt (vgl. dort).

Nitrocelluloselacke müssen in warmen Räumen (16°) und in gut verschlossenen Gefäßen gelagert werden. Wegen der Brennbarkeit der Lösungsmittel ist offenes Licht in Fabrikations- und Lagerräumen behördlich verboten. Diese Räume sollen gut gelüftet, mit Abzugvorrichtungen (Ventilatoren) versehen und räumlich voneinander getrennt sein.

2. Neuzeitliche Nitrocelluloselacke. Durch planmäßige Forschung ist es gelungen, Lösungsmittel zu finden, die den praktisch gestellten Anforderungen entsprechen und in Verbindung mit den Verdünnungsmitteln gleichmäßige Verteilung der Lackschichten ohne Schleierbildung sowie rasche Verdunstung u. dgl. ergeben. Durch die hohe Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösungsmittel trocknen Nitrocelluloselacke ohne Wärmezufuhr in sehr kurzer Zeit. Ihre Überzüge erreichen bei großer Elastizität nach kurzer Zeit ihre volle Härte, ohne nachzukleben (Vorteil gegenüber den Öllacken), ihre Schichten weichen selbst bei höherer Temperatur nicht nach.

Während die holzverarbeitende Industrie noch vor wenigen Jahren ausschließlich Harzlacke (meistens Spiritus-Schellack- bzw. Kopallacke) verwendete, so verarbeitete die Automobilbranche noch bis vor etwa 4 Jahren nur Kopalöl- u. dgl. Lacke. Durch rezeptmäßig vollständige Umwandlung der Zaponlacke in neuzeitliche Nitrocellulose-Holz- bzw. -Außenlacke konnte sich die Spezialindustrie eine grundsätzlich ganz neue Basis schaffen. An einen Lacküberzug, der auf dichtem bzw. poliertem Metall im geschlossenen Raum verwendet wird, müssen durchaus andere Anforderungen gestellt werden als an einen solchen, der für porösen Holzuntergrund oder als Anstrich für grobes Metall im Freien gedacht ist. (LEIT, Neuerungen auf dem Gebiete der Celluloselacke. *Kunststoffe* **1926**, 241.)

Es mußten unter anderem neue Sorten Kollodiumwolle (HANS WAGNER, Fortschritte in der Farben- und Lackindustrie. Ein Überblick über die Patente und Neuerungen der letzten 2 Jahre. *Farben Ztg.* **32**, 2193 [1927], und B. SCHEIFELE, Nitrocelluloselacke, ebenda **31**, 865 [1926]) gefunden werden, die den veränderten Anforderungen der Praxis entsprachen. Diese sind fast ausschließlich niedrigviscos und geben Lösungen, die – besonders für Spritzzwecke – bei hoher Konzentration die gewünschte Leichtflüssigkeit besitzen müssen. (Über Herstellung niedrigviscoser Nitrocellulose vgl. Ref. *Farben Ztg.* **31**, 2830 [1926].) Um dem neuzeitlichen Nitrocellulose-Grundlack die notwendigen Füllstoffe zu geben, waren Zusätze von Harzen, Kunstharzen, Ölen u. dgl. notwendig, die zum bei weitem größten Teil ebenfalls erst neu geschaffen werden mußten. Sie haben außerdem die wichtige Aufgabe, die Polierfähigkeit der Schichten zu erhöhen. Überzüge müssen außer großer Härte gegen mechanische Einflüsse auch genügend Elastizität besitzen, um beim Schwabbel- oder Handpolieren nicht zu reißen. Eine große Reihe praktischer Versuche setzte das Auffinden geeigneter Weichmachungsmittel voraus. (Der Einfluß von Harzen und Weichmachungsmitteln auf die Haltbarkeit von Celluloselackfilmen. Nach H. A. GARDNER und A. W. VAN HEUCKEROTH. Circular Nr. 316. Veröff. der Paint and Varnish Manufact. Assoc., Ref. *Farben Ztg.* **33**, 2104 [1928]). Viele von ihnen wirkten auch günstig auf die Verteilbarkeit der Lackschicht ähnlich den hochsiedenden Lösungsmitteln. Nach The Oil and Colour Trades Journal **1927**, 773, wirken Weichharze ähnlich wie künstliche Weichmachungsmittel. Sie geben den Überzügen Geschmeidigkeit und Elastizität, den Lösungen eine gute Verteilbarkeit.

Von verwendbaren Pigmenten spielen für Weiß eine Rolle: Zinkoxyd, Titanweiß, Lithopone, auch Antimonoxyd. Bei Verwendung von Phosphaten – neben Zinkoxyd – ist bei zarten Tönen Vorsicht notwendig, um Nachgilben der Überzüge zu verhindern. Für gelbe Deckfarben ist Chromgelb, vor allem auch wegen seiner Lichtechtheit, gut verwendbar. Schwieriger sind blaue Pigmente, die sich leicht zu Boden setzen und nach langem Stehen schwer aufrührbar sind. Verwendet werden Pariserblau, verschiedene Ultramarinsorten, ferner auch verlackte Anilinfarben, sowie Indanthrenfarbstoffe. Am wenigsten lichtbeständig haben sich verschiedene Ultramarinsorten erwiesen. Für grüne Nitrocellulose-Decklacke werden Chromoxyd bzw. Chromgrün oder grüne Anilinpigmente, für rote Deckfarben Alizarin-, Eosin-, Lithol-, Rhodaminmarken u. s. w. verwendet. Für schwarze Decklacke kommen Elfenbeinschwarz bzw. Carbon black (Ruß) zur Anwendung. Braune Farbtöne werden vielfach durch Mischen von Orange und Schwarz hergestellt (vgl. auch *Farben Ztg.* **33**, 2037 [1928]).

Nitrocellulose-Holz- und -Außenlacke. Seit etwa 6 Jahren werden Polituren und Politurlacke auf Basis von Nitrocellulose verwendet, die sich in der holzverarbeitenden Industrie, vor allem auch in der Pianofortebranche, die poliertechnisch die größten Anforderungen stellt, in großem Maßstabe

verwendet. Sie werden in Schwarz, Transparentbunt (Mahagoni, Nußbaum u. dgl.) und farblos geliefert; auch die Bleistiftindustrie verbraucht neuerdings große Mengen dieser Lacke.

Als Schleiflacke werden in der Feinmöbelbranche für Tische, Schränke, Truhen u. dgl. bunte Nitrocellulose-Decklacke in den letzten Jahren in bedeutenden Mengen verwendet. Die Überzüge besitzen einen sehr zarten Seidenglanz (Eierschalenglanz). Durch mechanische Politur — von Hand oder maschinell — wird hoher Politurglanz erzielt. (Über Nitrocelluloselacke als Polituren in der Möbel- und Pianoforte-Industrie vgl. auch F. ZIMMER, Handbuch der Lackier- und Dekoriertechnik, Berlin 1929.)

Die Tatsache, Naturschellacklösungen durch Nitrocelluloselacke ersetzt zu haben, ist nicht nur von wesentlicher technischer, sondern auch von allgemein-wirtschaftlicher Bedeutung, da es dadurch möglich war, das aus Indien stammende Naturharz durch qualitätsmäßig bessere Rohmaterialien zu ersetzen, die fast ausschließlich aus einheimischen Produkten hergestellt werden.

Die bisher für Außenlackierung ausschließlich verwendeten Harzlacke trocknen mehr oder weniger langsam, ihre Schichten bleiben lange weich bzw. weichen in der Wärme nach. Die Vorarbeiten zur Herstellung von Außenlacken auf Basis von Nitrocellulose liegen bereits viele Jahre zurück. Die Schichten dieser neuzeitlichen Fabrikate erwiesen sich sowohl gegen grobe Witterungseinflüsse als auch in bezug auf mechanische Widerstandsfähigkeit (Schlag, Stoß od. dgl.) als einwandfrei. Sie sind petroleum-, benzin- und ölfest und besitzen ferner große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Sodalösung od. dgl. Nitrocellulose-Außenlacke werden mittels Spritzverfahrens auf Automobile, Eisenbahn-, Straßenbahn- u. dgl. Wagen aufgetragen, welche Lackiertechnik gegenüber der Pinselarbeit wesentliche Vorteile bietet (vgl. Autolackieren mittels Spritzpistole. *Farbe u. Lack* **31**, 6 [1926]). Die am besten mit Sandstrahlgebläse entrosteten Großstücke werden mit rostschützendem Grundierlack behandelt, mit Nitrocellulose-Ziehspachtel gezogen und dann mit Nitrocellulose-Decklack von gewünschter Farbe gespritzt. Die Zahl der aufzutragenden Schichten richtet sich nach der Gleichmäßigkeit sowie nach der mechanischen Beschaffenheit des Untergrundes. Nachdem man auch in Deutschland glatte Tiefziehbleche eingeführt hat, wie sie auch in Amerika für Automobilbau u. dgl. verarbeitet werden, ist die Spachtelarbeit wesentlich vereinfacht. Automobillackierung (nach H. C. MOUGEY in *Ind. engin. Chem.* **19**, 1102 [1927]; Ref. *Farben Ztg.* **27**, 805 [1927]).

In Amerika (Zur Entwicklung der modernen Autolackierung, nach H. C. MOUGEY, Drugs Oils and Paints **42**, 117 [1926]; Ref. *Farbe u. Lack* **32**, 77 [1927]) bevorzugt man für die letzte Schicht den „satin-finish", den schwachen Seidenglanz, der Nitrocellulose-Decklackschichten, der keiner besonderen Politur bedarf („Eierschalenglanz"). Dadurch werden die Produktionskosten in Massen- und Serienbetrieben ganz wesentlich reduziert. Auch fällt dann ein letzter Überzug von farblosem Lack fort. Wenn nötig, kann die letzte Schicht durch mechanische Mittel (Schwabbel an der biegsamen Welle) auch jede gewünschte, ruhige Hochglanzpolitur erhalten.

Die Grundlacke für Deckfarben, die bei großer Dünnflüssigkeit sehr gehaltvoll sein müssen, werden auf Trichter-, Walzen- bzw. neuerdings auf Kugelmühlen mit trockenen Farbpulvern zu ganz feinen kornfreien Pasten vermahlen. Farbige Nitrocellulosedecklacke müssen ganz gleichmäßige Überzüge geben, da das Vorhandensein mechanischer Unebenheiten für die Praxis eine Verminderung der Widerstandsfähigkeit der Lacküberzüge bedeutet. Vergleichende Versuche haben gezeigt, daß Farbpigmente in Verbindung mit Nitrocelluloselacken gegen Sonnenbestrahlung weniger empfindlich sind als die mit Öllacken angemahlenen.

In der angedeuteten Weise werden auf Walzenmühlen Nitrocellulose-Spritz- bzw. -Ziehspachtel hergestellt, deren Schichten sowohl stark füllend als auch elastisch und schleifbar sein müssen. Farblose Nitrocelluloselacke, die zur Erzielung der letzten Schicht auf farbigem Untergrund aufgetragen werden, sollen selbst einen

gewissen Eigenglanz besitzen. Sie müssen ohne „Schlieren"bildung durchaus gleichmäßig verlaufen. Bei zart getönten deckenden Grundschichten müssen diese Überzugslacke möglichst farblos, am besten wasserhell, sein. Diese Schichten sollen nach völligem Trocknen eine besonders hohe Politurfähigkeit besitzen.

Nitrocellulose-Außenlacke können durch Streichen, Tauchen, Spritzen oder auch durch Gießen aufgetragen werden[1]. Streichen kommt für Neulackierung von Karosserien nicht in Betracht. Da es sich bei Verwendung von Nitrocellulose-Außenlacken durchweg um nur große Stücke handelt, so kommt praktisch nur Spritzlackieren in Frage, das sich bei so ausgedehnten Flächen als rationell erwiesen hat[2]. Vgl. auch Anwendung von Nitrocelluloselacken im besonderen bei der Lackierung von Automobilen. *Farbe u. Lack* 32, 41 [1927].

Das Lackieren von Karosserien, Waggons u. dgl. sowie die Vorarbeiten dazu — Entrosten und Entfetten des Metalluntergrundes, Sandstrahlmattieren u. dgl. — werden technisch in derselben Weise ausgeführt wie die Arbeiten mit alten Öllacken. Vorzüge der modernen Nitrocelluloselack-Verarbeitung sind: Lack- und Spachtelschichten, die sehr rasch hart werden, sind nach kurzer Zeit politur- bzw. schleiffähig. Infolge der Verdunstungsgeschwindigkeit der Lösungsmittel lassen sich in kurzen Abständen mehrere Schichten übereinander legen. Diese Eigenschaften fallen bei Platzmangel sowie bei Massen- bzw. Serienfabrikation schon aus Kalkulationsgrunden wesentlich ins Gewicht. Blasenziehen durch Sonnenwärme tritt nicht ein. Daß sich der Konsum von Nitrocelluloselacken in den Vereinigten Staaten von Amerika dauernd im Wachsen befindet, ist durch statistische Angaben vielfach nachgewiesen worden. Der Wochenauftrag eines amerikanischen Automobil-Konzerns an einen Lackfabrikanten beträgt nicht selten etwa 30000 *kg* Lack (*Farben Ztg.* 32, 463 [1926]). Infolge wesentlich besserer Wirtschaftsverhältnisse konnten die neuen Nitrocelluloselacke nach dem Weltkriege in Amerika einige Jahre früher in der holzverarbeitenden Industrie bzw. in der Automobilbranche eingeführt werden als in Deutschland. Aber auch in Deutschland bewirkte der neue Lacktyp bei Verbraucher und Hersteller eine vollständige Umwälzung.

In Deutschland und in Amerika ist ein weiteres Großverwendungsgebiet von Nitrocelluloselacken das der porösen Untergrundarten: Kern-, Kunst-, Spaltleder, Fibre, Textilstoffe, Preßpapier in verschiedener Ausführung, Kunststoffe u. dgl. mehr. Die richtige Wahl der zu verwendenden Weichmachungsmittel und deren prozentuale Zusätze spielen für die Rezeptur dieser Speziallacke die Hauptrolle.

Zur Herstellung von Kunstleder, zum Füllen von Spaltleder u. dgl. wurden schon vor einigen Jahrzehnten nitrocelluloseartige Lacke in Verbindung mit den damals gebräuchlichen Elastica Leinöl, Ricinusöl u. s. w. verwendet (s. Ledererersatz).

Zur Herstellung dieser Spezialfabrikate spielen — außer den Weichmachern — auch sorgfältig ausprobierte Lösungs- und Verdünnungsmittel sowie die Qualität der Kollodiumwolle eine wesentliche Rolle. Als Weichmachungsmittel werden — außer Ricinusöl — vielfach Campher, ferner Trikresylphosphat, sowie auch Butyltartrat verwendet. Auf stets gleichbleibende Viscosität der Lösungen ist deshalb besonderer Wert zu legen, da sonst bei der Verarbeitung große Störungen entstehen. Die Praxis verwendet für Textilstoffe vielfach Nitrocelluloselösungen von wechselndem Ölgehalt für die verschiedenen Auftragsschichten. Über Vorschriften für moderne Kunstleder-Nitrocelluloselacke u. dgl. vgl. WILSON-MEIER-BITTERICH, 1927, S. 114 und 117.

Beim Lackieren von Preßpappe und ähnlichen Kunststoff-Untergrundarten richtet sich die Vorbehandlung vor allem nach der Porosität des betreffenden Materials. In vielen Fällen ist Füllen mit Nitrocellulosespritz- oder Ziehspachtel vor allem dann erforderlich, wenn deckende Wirkung verlangt wird. Wirkungsvolle, widerstandsfähige deckend-matte Goldwirkungen werden mit Nitrocelluloselacken auf Kunststoffuntergrund dadurch erzielt, daß diesen Lösungen Goldbronzepulver beigefügt wird. Durch späteres Überspritzen mit einem gehaltvollen farblosen Nitrocelluloselack wird ein eventuell erwünschter Emailleglanz erzielt.

---

[1] Über Apparatur zum „Gießen". Technik der Automobil- und Kutschenlackierung 1928, OLIVER-WOLFF, S. 184.

[2] Celluloselacke für Kraftwagenindustrie, *Farbe u. Lack* 31, 5 [1926]. — Welches Lackierverfahren ist am geeignetsten für den Automobilbau? (Nach H. C. MOUGEY in Drugs Oil and Paints 42, No. 4 [1926]. Ref. *Farben Ztg.* 32, 408 [1926].)

Vorschriften für Nitrocelluloselacke.

Der Fachmann weiß, daß die Angabe von Lackrezepten von problematischem Wert ist. Wenn hier nicht ganz davon Abstand genommen wird, so liegt der Hauptgrund daran, daß die wenigen hier gemachten Angaben zur Vervollständigung des Ganzen für notwendig gehalten wurden.

Celluloid-Zaponlacke mit Campherzusatz. I. Celluloid 4 *kg*, Amylacetat 30 *kg*, Spiritus (95%) 25 *kg*, Aceton 20,5 *kg*, Benzin 20 *kg*, Campher 0,5 *kg*; II. Celluloid 5 *kg*, Amylacetat 25 *kg*, Butylalkohol 10 *kg*, Essigäther 35 *kg*, Benzin 24 *kg*, Campher 1 *kg*.

Nitrocellulosemattlack mit Mattierungszusatz. Celluloid 3 *kg*, Äthyläther 44 *kg*, Spiritus (95%) 40 *kg*, Terpentinöl 13 *kg*.

Gewebe-Imprägnierungszapon. Wolle (dünnfl.) 5,5 *kg*, Spiritus (95%) 31 *kg*, Benzin 30 *kg*, Butylacetat 32,5 *kg*, Ricinusöl 0,5 *kg*, Palatinol 0,5 *kg*.

Nitrocellulose-Kitt für Porzellan, Glas u. dgl. Filmabfälle 8 *kg*, Campher 1,5 *kg*, Spiritus (95%) 21,5 *kg*, Essigäther 20 *kg*, Butylacetat 25 *kg*, Benzol 24 *kg*.

Imprägnierzapon für Papier. Celluloid 3 *kg*, Campher 1 *kg*, Ricinusöl 0,5 *kg*, Spiritus (95%) 20 *kg*, Essigäther 15 *kg*, Amylacetat 25 *kg*, Toluol 35,5 *kg*.

S. P. WILSON gibt in seinem Werke (s. Literatur) eine große Anzahl Rezepte für neuzeitliche Nitrocelluloselacke an. Aus den einzelnen Gruppen sind die folgenden hier angeführt:

Nitrocellulosekitt für Leder, Lederriemen u. dgl. In einem Lösungsmittelgemisch von Essigäther 25, Spiritus 20, Butylacetat 5, Benzol 50 werden 73 *Gew.-T.* nitrierte Wolle, 9 *Gew.-T.* Harzester und 18 *Gew.-T.* Ricinusöl gelöst. Um die Poren auszufüllen, wird der Kitt erst in dünner Schicht aufgetragen, wodurch die folgenden kraftigeren Überzüge besser hatten. Der Kitt soll sehr hart und wetterbeständig sein.

Nagelpolitur. 225 *g* Nitrocellulose werden in einem Gemisch folgender Lösungsmittel gelöst: Butylacetat 25 Tl., Butylalkohol 20 Tl., Essigäther 15 Tl., Spiritus 40 Tl., mit dem Lösungsmittel auf 1 *l* aufgefullt und 0,75 *g* Dammarharz und eine Spur Carminrot zugefügt.

Kritisch ist zu bemerken, daß man anstatt Butylacetat besser mildriechendes Amylacetat verwenden und den Butylalkohol ebenfalls durch dieses ersetzen würde.

WILSON gibt auf S. 121 seines Werkes auch ein Rezept für „pharmazeutisches Kollodium" an.

Hochwertiger Bronzelack. 9,3% Nitrocellulose (Trockengewicht), 20,5% Butylacetat, 20,5% Amylacetat, 18,8% Butanol, 30,3% Toluol, 0,6% Ricinusöl.

Billiger Bronzelack. 4,2% Nitrocellulose, 25,4% Äthylacetat, 11,2% Methyläthylketon, 3,0% Butylacetat, 11,2% denaturierter Spiritus, 31,2% Benzol, 12,4% Toluol, 1,4% Harzesterlösung.

Diese Nitrocelluloselacke dienen als „Mixtion" zum Anrühren von Aluminium-, Messing- u. s. w. Bronzepulver (Bd. **II**, 642) und werden – in Mischung mit diesen – zum Überziehen von Holz, Metall, Kunststoffen u. s. w. verwendet

Hochwertiger Nitrocellulose-Holzlack 15,0% ½ Sek.-Wolle, 4,5% Lackwolle, 7,0% Dammarlösung (WILSON, S. 72), 7,0% Schellack in Butanol, 5,5% Amylacetat, 12,5% Butanol, 46,0% Toluol, 2,5% Dibutylphthalat.

Nitrocellulose-Holzlack mit hohem Harzgehalt. 9% ½ Sek.-Wolle, 2,5% Lackwolle, 11% Dammarlösung, 22% Schellacklösung (450 *g* Schellack werden in 2250 *g* denaturiertem Spiritus und 750 *g* Butanol gelöst), 14,5% Butylacetat, 31% denatur. Spiritus, 1% Ricinusöl, 9% Methylaceton.

Nitrocelluloselack mit Albertol. 100 *kg* Albertol 82 G, 140 *kg* gering viscoslösliche Nitrocellulosewolle (z. B. Wolle 6 der WASAG), 16 *kg* Ricinusöl, 32 *kg* Trikresylphosphat oder Diäthylphthalat, 850 *kg* Lösungsmittelgemisch. Dieses kann bestehen aus I. 50 Tl. Amyl-, Butyl- oder Äthylacetat einzeln oder in Mischung, 15 Tl. Butylalkohol, 30 Tl. Benzol, 5 Tl. Äthylalkohol oder II. 37,5 Tl. Butyl- oder Äthylacetat, 37,5 Tl. Benzol, 25 Tl. Butylalkohol.

Hochwertiger Nitrocelluloselack für Kunstleder. 7% Nitrocellulose (30–40"), 30% Butylacetat, 15% Amylacetat, 15% Butanol, 30% Toluol oder Solventnaphtha, 1% Acetanilid, 2% Campher.

Nitrocellulose-Lederlacken wird die halbe bis gleiche Menge Ricinusöl oder auch andere Weichmacher (auf trockene Wolle bezogen) zugegeben.

Ferner berichtet WILSON sehr ausführlich über Eigenschaften und Zusammensetzung von Nitrocellulose-Automobillacken und -spachteln.

I. Weißer Emaillelack, mattglänzend (Eierschalenglanz) beste Qualität. 9% Zinkoxyd (Weißsiegel), 6% Titanweiß, 2% Nitrocellulose (hochviscos), 9% ½ Sek Nitrocellulose, 19% Dammarlösung (WILSON, S. 72), 17% Butylacetat, 8% Butanol, 26% Toluol, 4% Trikresylphosphat.

II. Weißer Emaillelack, mattglänzend (Eierschalenglanz), billige Qualität. 2% Silica, 4% Lithophone (lichtecht), 13% Nitrocellulose (hochviscos), 5% ½ Sek.-Nitrocellulose, 2% Dammarlösung, 10% Esterharzlösung (WILSON, S. 79), 10% leichtes Acetonöl, 9,5% Methyläthylketon, 5% Äthylacetat, 8,5% denaturierter Spiritus, 28% Benzol, 3% Ricinusöl.

KEYES hat über Eignung von Weichmachungsmitteln zur Herstellung moderner Nitrocelluloselacke, deren Mengenverhältnis zu Pigmenten und Harzen, sowie über die Eigenschaften neuartiger Lösungsmittel in englischen bzw. amerikanischen Zeitschriften eine ganze Reihe von Arbeiten veröffentlicht (vgl. auch: KEYES, *Ind. engin. Chem.* **17**, 558 [1925]; KIRKPATRICK, *Chem. metallurg. Engin.* **31**, 178). Verfasser hält Phthalate wegen ihrer guten Lösungsfähigkeit und Mischbarkeit, die diese für Harze und Nitrocellulose zugleich besitzen, für besonders geeignete Weichmachungsmittel. KEYES stellt für deckende Nitrocellulose-Außenlacke folgendes Schema auf:

Guter Automobillack. Feste Stoffe 15–25% des Gesamtgewichts; 40–60% der festen Stoffe: niedrig viscose (SCHEIBER, Lacke und ihre Rohstoffe. 1926, 103) (0,5 Sek.) R. S. Nitrocellulose; 20–30% der festen Stoffe: Harz (Harzester); Weichmachungsmittel: 50–60% der Nitrocellulose (Amylphthalat); 5–25% der festen Stoffe: Farbstoff. Flüssigkeit: 75–85% des Gesamtgewichts; 10–25% der Flüssigkeit: niedrig siedende Lösungsmittel (absoluter Äthylalkohol und wasserfreies

Äthylacetat); 20–45% der Flüssigkeit: mittelhochsiedendes Lösungsmittel (Diäthylcarbonat); 4–10% der Flüssigkeit: hochsiedendes Lösungsmittel (Äthyllactat); 35–45% der Flüssigkeit: Verdünnungsmittel (Toluol).

Über die Zusammensetzung brauchbarer Nitrocelluloselacke für Holzabsätze vgl. auch *Farben Ztg.* **1927**, 150.

Prüfung von Celluloseesterlacken. Die Betriebskontrolle umfaßt die Prüfung der Rohmaterialien sowie die Untersuchung der Halb- und Fertigfabrikate. Farblose Zaponlacke müssen auf Blech hauchfrei auftrocken und dürfen auf Messing- bzw. Kupferblech keinerlei Bräunung oder Grünung hervorrufen. Nitrocellulose-Decklacke müssen auf Weißblech kornfreie Aufgüsse geben, die sich (nach dem Trocknen) mit dem Fingernagel nur sehr schwer ankratzen lassen dürfen. Über eine zur systematischen Untersuchung von Celluloselacken vorgeschlagene Methode s. H. WOLFF, *Farben Ztg.* **16**, 2056 [1911]. Praktische Prüfung neuzeitlicher Nitrocelluloselacke bzw. -filme auf Weißblech, Schwarzblech, Glas und Weidengeflecht nach H. A. GARDNER s. GARDNER-SCHEIFELE, Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie **1928**, 635.

Acetylcelluloselacke s. Bd. **I**, 131 ff., über Flugzeuglacke *Kunststoffe* **1928**, 185. An die mit Flugzeuglacken imprägnierten Tragflächen werden folgende Ansprüche gestellt: 1. Reißfestigkeit muß 1000 *kg/m* betragen. 2. Fertige Bespannung muß um 2% gedehnt werden können, ohne Risse oder sonstige Zerstörungen aufzuweisen. 3. Bespannung muß wetterfest, unempfindlich gegen Benzin und Öl sein. 4. Die Spannung muß feuersicher sein. 5. Sie darf nicht hochglänzend, sondern muß matt sein. 5. Sie muß sich leicht auf die Tragfläche aufbringen lassen, muß fest gespannt werden können und bei Beschädigungen sich mit einfachen Mitteln wieder instandsetzen lassen.

Statistisches. Nach der amtlichen Statistik des Jahres 1928 betrug die Gesamtharzeinfuhr in Deutschland 822 187 *dz* (= 62 441 000 M.). Da die Ausfuhr 87 453 *dz* = 12 690 000 M. betrug, so war der Inlandsverbrauch 734 734 *dz* = 49 751 000 M.

Literatur: L. E. ANDÉS-E. STOCK, Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. Wien und Leipzig 1922. – L. E. ANDÉS, Praktisches Handbuch für Anstreicher und Lackierer. Wien und Leipzig 1922. – K. H. BAUER, Die trocknenden Öle. Stuttgart 1928. – G. BONWITT, Das Celluloid. Berlin 1912. – M. BOTTLER, Die Lack- und Firnisfabrikation. Halle 1908; Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle 1915. – H. BLÜCHER, Plastische Massenerzeugung, Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffen. Leipzig 1924. – BROWN and CRAWFORD, A Survey of Nitrocellulose Lacquer, New York 1928, enthält die beste Übersicht über die diesbezüglichen Patente der ganzen Welt mit Angaben von Rezepten. – CH. COFFIGNIER, Les Vernis. Paris 1921. – CRAWFORD, Technische Erfahrungen für Celluloselacke. *Farbe und Lack* **1927**, 101 ff. – A. EIBNER, Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei. München 1928; Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben. München 1922. – W. FAHRION, Die Chemie der trocknenden Öle. Berlin 1911. – GARDNER-SCHEIFELE, Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie. Berlin 1928 – OLIVER WOLFF, Die Technik der Auto- und Kutschenlackierung. Berlin 1928. – WILHELM OSTWALD, Farbkunde. Leipzig 1923. – WOLFGANG OSTWALD, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden und Leipzig 1927. – SEELIGMANN-ZIEKE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. Berlin 1930. – SPROXTON-MEIER, Celluloseester-Lacke. Berlin 1928. – J. SCHEIBER und K. SÄNDIG, Lacke und ihre Rohstoffe. Leipzig 1926. – E. STOCK, Die Fabrikation der Spirituslacke. 3. Aufl. Berlin 1929. – E. STOCK und W. ANTONY, Waren- und Materialienkunde des Lack- und Farbenfaches. Berlin 1927. – S. P. WILSON-MEIER-BITTERICH. Pyroxylin-Emaillen und Lacke. Berlin 1928. – HANS WOLFF, Die natürlichen Harze. Stuttgart 1928. – FRITZ ZIMMER, Handbuch der Lackier- und Dekoriertechnik. Berlin 1929. – Zeitschriften: *Farbe und Lack*, Zentralblatt, Hannover; *Farben Ztg.*; Fachblatt der gesamten Farben- und Lackindustrie, Berlin; Lack- und Farbenindustrie, A. Rebs, Pasing-München; *Chem. Rev. Fett & Harz-I.*, Hamburg; Deutsche Lackiererzeitung, München; Le Moniteur de la Peinture, Paris; Oil and Colour Trades-Journal, London; Paint Oil and Drug Review, Chicago.

Fritz Zimmer.

Lackester (Harzester) sind Substanzen, die durch Einwirkung von Harzsäuren (Kolophonium, seltener Kongo- oder Manilakopalen) auf Glycerin entstehen. Metallester sind Lackester, die einen geringen Zusatz von Metalloxyden (Bleioxyd, Kalk) enthalten. Über Herstellung und Verwendung s. BOTTLER, *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **1911**, H. 3 und 4, ferner Bd. **VI**, 129, sowie Lacke, Bd. **VII**, 247.

Ullmann.

Lackfarbstoffe sind Farbstoffe, die sich vermöge ihrer besonderen Echtheitseigenschaften für Farblacke (s. Bd. **V**, 78) eignen. Im Handel sind unter dieser Bezeichnung:

Lackbordeaux und Lackrot 2 GL (*Geigy*), zur trockenen Verarbeitung für die Lackindustrie; die Marken Lackbordeaux 2 BL und BL und Lackrot C und G sind wasserlöslich und werden als Calcium- oder Bariumsalze gefällt. Die Farbstoffe sind öl- und lichtecht. Die Marke Lackrot RL ist schwer löslich und wird sowohl trocken verarbeitet als auch als Calcium- und Bariumsalz gefällt; sie ist öl-, licht- und kalkecht. Die Marken Lackschwarz, einerseits sprit- und

fettlöslich, andererseits wasserlöslich, sind Abkömmlinge des Nigrosins, spritlöslich und wasserlöslich, und dienen sowohl zur Herstellung von Spritlacken, Firnissen, Polituren, Lederappreturen, Wichsen, Cremen u. s. w. als auch zum Färben von Seide, Leder, wässerigen Wichsen, Lederappreturen und Cremen.

Lackbordeaux BN (*I. G.*), von ERNST und GULBRANSSON 1907 erfunden, aus 2-Naphthylamin-1-sulfosäure und β-Oxynaphthoesäure (*D. R. P.* 205 080), Lackorange GR (*I. G.*), Lackpurpur 3 B (*I. G.*),

Lackrot C in Teig (*I. G.*), 1902 von SCHIRMACHER erfunden, aus 2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure und β-Naphthol (*D. R. P.* 145 908);

D in Teig (*I. G.*), 1905 von KÖNIG erfunden, aus Anthranilsäure und β-Naphthol (*D. R. P.* 189 023), und

P in Teig (*I. G.*), 1901 von ERNST erfunden, aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und β-Naphthol (*D. R. P.* 128 456);

Lackschwarz extra (*I. G.*). *Ristenpart*

Lackmus s. Bd. V, 162, sowie Reagenspapiere.

Lackrot Ciba B (*Ciba*) wird aus Indigo und Phenylessigsäurechlorid nach dem *D. R. P.* 260 243 (G. ENGI) hergestellt und dient als lichtechter Ersatz für Alizarinrotlack. *Ristenpart*

Lactinium (Lactinpräparate), BYK-GULDENWERKE A. G., Berlin, ist Aluminiumlactat, zu Spülungen verwendbar. *Dohrn.*

Lactophenin (*I. G.*), Lactyl-p-phenetidin,

$$C_2H_5O-C_6H_4-NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3,$$

wird technisch hergestellt durch Erhitzen von p-Phenetidin mit Milchsäure auf 120° und Krystallisation des Rohproduktes aus Wasser und verdünntem Alkohol (*D. R. P.* 70250, 81539, 85212). Farb- und geruchlose Krystalle, schwach bitter, vom *Schmelzp.* 117—118°, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser oder Alkohol. Anwendung bei Influenza, Rheumatismus, Neuralgien u. s. w. als Antineuralgicum und Antipyreticum. Tabletten zu 0,25 bis 0,5 *g*. *Dohrn*

Lactose s. Milchzucker.

Lagermetalle, Lagerbronze, sind Metallegierungen, die zur Herstellung von Lagern für bewegte Maschinenteile (Wellen u. s. w.) dienen. Sie müssen also neben einer geringen Reibung einen genügend großen Widerstand gegen Druck besitzen. Je nach der Art des Grundmetalles unterscheidet man in der Hauptsache zwischen Rotguß-Lagermetallen mit Kupfer als Grundmetall und Weißguß-Lagermetallen mit Zinn als Grundmetall. Die letzteren haben häufig einen mehr oder weniger hohen Bleigehalt; wird dieser in der Legierung überwiegend, so liegen die Blei-Lagermetalle vor. Ferner haben noch eine — wenn auch geringere — Bedeutung die Aluminium-Lagermetalle und die Zink-Lagermetalle. Gußeisen wird ebenfalls als Lagermetall verwendet; es wurde insbesondere im Krieg bei der Kupferknappheit als Ersatzmetall gebraucht.

1. Die Rotguß-Lagermetalle enthalten mindestens 75, meist 80% und bis zu 90% Kupfer, daneben bis zu 20, meist 8—12% Zinn und häufig Zink bis zu etwa 6%. Ein höherer Bleigehalt — bis zu 12% — (aber bei Abwesenheit von Zink) soll besonders günstig wirken bezüglich der geringen Reibung und des Widerstandes gegen Abnutzung. Die Rotguß-Lagermetalle sind also zu den Bronzen und Rotgußlegierungen (s. Bd. **II**, 700) zu rechnen. Wie sich aus der Zusammensetzung ergibt, besteht ihr Gefüge aus gleichmäßigen harten Krystallen (Mischkrystallen, s. Legierungen, Bd. **VII**, 278); Lager aus Rotguß müssen daher genau an den Zapfen verpaßt werden. Ihre Härte befähigt sie besonders dazu, als sehr stark auf Druck beanspruchte Lager zu dienen. Als Beispiele für praktisch gebräuchliche Zusammensetzungen von Rotguß-Lagermetallen mögen die nebenstehenden dienen.

Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Bemerkungen
90%	10%	—	—	Automobil-Lagermetall
85%	13%	2%	—	Fur Lokomotiv-Treibachslager
82%	10%	8%	—	„ „ „
85%	11%	4%	—	Lagerschalen nach Vorschrift der Marine
74%	10%	9%	7%	
77%	8%	—	15%	Amerikanisches Eisenbahn-Lagermetall

Ferner ist auf die für die Deutschen Industrienormen vorgesehene Einteilung der Bronze- und Rotguß-Legierungen zu verweisen, die auch die Rotguß-Lagermetalle berücksichtigt (s. Bronze, Bd. **II**, 700).

2. Die Weißguß-Lagermetalle unterscheiden sich grundsätzlich von den Rotguß-Lagermetallen dadurch, daß ihr Gefüge aus einer weichen Grundmasse besteht, in die harte Krystalle eingebettet sind. Sie brauchen dem Zapfen nicht so genau angepaßt zu werden wie die Rotguß-Lagermetalle, da die weiche Grundmasse sich beim Einlaufen des Zapfens abschleift, so daß die harten Krystalle inselartig zum Tragen desselben kommen. Wird der Druck des Lagers größer, so sinken die harten Krystalle ein, die Lauffläche wird so vergrößert, der Lagerdruck wird also geringer. Weißguß-Lagermetalle haben ferner infolge ihres niederen Schmelzpunktes den Vorteil, daß beim Heißlaufen des Lagers kein Fressen eintritt, sondern das Metall ausschmilzt. Ein vielfach angewandtes Weißguß-Lagermetall besteht aus 83,3% Zinn, 11,1% Antimon, 5,5% Kupfer. Das Gefüge dieser Legierung ist nach HEYN und BAUER folgendermaßen charakterisiert. Die Grundmasse ist nahezu reines Zinn, also weich und bildsam; in ihr liegen würfelformige Krystalle einer Zinn-Antimon-Legierung (Mischkrystalle), die hart, aber nicht spröde sind, und ferner sehr harte, spröde, nadelförmige Krystalle, wahrscheinlich von der Zusammensetzung 35% Kupfer und 65% Zinn (Mischkrystalle). Diese zerbröckeln leicht und hinterlassen flache scharfkantige Vertiefungen, die dem Öl Gelegenheit geben, sich festzusetzen, wie überhaupt die in den Weißguß-Lagermetallen sich bildenden Erhöhungen und Vertiefungen für die Verteilung des Schmieröles sehr wichtig sind. Abb. 115 gibt das Gefügegebild der besprochenen Legierung wieder.



Abb. 115. Gefuge von Weißguß-Lagermetall nach HEYN und BAUER

Außer der besprochenen gibt es noch eine große Reihe anderer Zusammensetzungen für Weißguß-Lagermetalle; zu bemerken ist dazu folgendes. Ein höherer Kupfergehalt macht schwerer gießbar und spröde. Der Ersatz eines Teiles Zinn durch Blei — aus Preisrücksichten — ergibt eine weichere Legierung; dem Bestreben, diese durch einen höheren Antimongehalt mehr zu härten, ist durch die dadurch

eintretende Sprödigkeit eine Grenze gesetzt; diese liegt etwa bei 20% Antimon. Beispiele für weitere Zusammensetzungen sind die nachstehenden.

Zinn	Antimon	Blei	Kupfer	Bemerkungen
89%	7%	—	4%	Automobil-Lagermetall
77%	15%	—	8%	Harte Legierung
42%	16%	42%	—	Für geringwertige Lager

Die bleireicheren Legierungen leiten über zu den

3. **Blei-Lagermetallen**; auch sie haben eine weiche Grundmasse (meist das Eutektikum Blei-Antimon, s. unter Legierungen, Bd. **VII**, 297) und in ihr harte Krystalle (meist Antimon). Sie sind billiger, aber auch weniger haltbar als die Weißguß-Lagermetalle und werden ebenso wie einige Zink-Lagermetalle häufig als **Antifriktionsmetalle** bezeichnet, ein Name, der aber sinngemäß eigentlich alle Lagermetalle nach Art des Weißgusses umfaßt. Nebenstehende Tabelle gibt einige Beispiele.

Blei	Antimon	Zinn	Kupfer	Bemerkungen
60%	20%	20%	—	*
65%	25%	—	10%	In Frankreich für Lokomotiven verwendet
84%	16%	—	—	Für langsam laufende Wellen
78%	16%	6%	—	Sog. Magnoliametall
72%	7%	21%	—	Babbit-Lagermetall
77%	23%	—	—	Babbit-Lagermetall

In den **Deutschen Werkstoffnormen** sind die Zinn- und die Blei-Lagermetalle in Din 1703 unter dem Namen Weißmetall für Lager und Gleitflächen zusammengefaßt; darnach sind nebenstehende Legierungen genormt.

Benennung	Kurzzeichen	*Sn*	*Sb*	*Cu*	*Pb*
Weißmetall 80 F	WM 80 F	80%	10%	10%	-
" 80	WM 80	80%	12%	6%	2%
" 70	WM 70	70%	13%	5%	12%
" 50	WM 50	50%	14%	3%	33%
" 42	WM 42	42%	14%	3%	41%
" 20	WM 20	20%	14%	2%	64%
" 10	WM 10	10%	15%	1,5%	73,5%
" 5	WM 5	5%	15%	1,5%	78,5%

Infolge des Zinnmangels wurden im Kriege in Deutschland Blei-Lagermetalle entwickelt, in denen die Härtung des Bleies durch Alkali- und Erdalkali-Metalle herbeigeführt wurde; verschiedene dieser Legierungen haben sich gut bewährt und daher auch in der Nachkriegszeit erhalten, insbesondere das **Bahnmetall**, bei welchem dem Blei neben Calcium, Natrium und Lithium auch noch Aluminium zugesetzt wird; ferner ist das **Lurgimetall** zu nennen (s. Bleilegierungen, Bd. **II**, 515, und Barium-Legierungen, Bd. **II**, 104).

Thermit-Lagermetall besteht aus 72—78% Blei, 14—16% Antimon, 5—7% Zinn, etwa 1% Kupfer, 0,7 - 1,5% Nickel und 0,3 —0,8% Arsen; hierbei soll besonders das Nickel verfestigend wirken.

4. **Aluminium** als Grundmetall für Lagerlegierungen ist mehrfach empfohlen worden; derartige Materialien haben sich jedoch wenig einzuführen vermocht. Nach dem *D. R. P.* 257 868 der *AEG* soll eine Legierung aus:

40—90% Aluminium 0 20% Blei
5—20% Zinn 5 30% Nickel oder Antimon

sich als Lagermetall bewähren.

5. **Zinklegierungen** sind in großer Anzahl besonders im Kriege als Ersatzmetalle — als Lagermetallegierungen angepriesen worden; es sind meist harte Legierungen, also dem Rotguß entspreckend, dem sie aber an Güte nachstehen. Verhältnismäßig gut hat sich bewährt eine Legierung aus 63,3% Zink, 21,3% Zinn, 12% Blei und 3,3% Kupfer. *E. H. Schulz.*

Laital (Dr. Laves, Hannover) ist ein Kalk-Eiweiß-Präpaparat mit 5% Kalk zur Bereitung einer Eiweißmilch bei Brechdurchfall. *Dohrn.*

Lampen s. Beleuchtung, Bd. **II**, 176.

Lanacarbon GRS (*I. G.*) ist ein saurer Wollfarbstoff, der Baumwolleffekte weiß läßt. *Ristenpart.*

Lanacylblau BB (*I. G.*), 1896 erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus *H*-Säure und 5-Amino-1-naphthol (*D. R. P.* 95190). Es ist im Handel als schwarzes Pulver und färbt ein lichtechtes Dunkelblau auf Wolle, das mit Hydrosulfit NF ätzbar ist. *Ristenpart.*

(Formel: *OH*, *N*=*N*, NaO_3S—, —SO_3Na, *OH*, NH_2)

Lanacylviolett B (*I. G.*), 1896 erfunden, ist der saure Azofarbstoff aus *H*-Säure und Äthyl-α-naphthylamin (*D. R. P.* 94288), ein dunkelbraunes Pulver. Wolle wird licht- und ziemlich walk- und alkaliecht gefärbt. Im Handel ist die neuere Marke BF (1910). *Ristenpart.*

(Formel: *OH*, *N*=*N*, NaO_3S—, —SO_3Na, $NH \cdot C_2H_5$)

Lanafuchsin 6 B, SB, SG (*I. G.*) ist gleich Azogrenadin S (*I. G.*), Bd. **II**, 47. *Ristenpart.*

Lanasolfarbstoffe (*Ciba*) sind sehr lichtechte saure Farbstoffe für Wolle, besonders im Garn und Stück, von gutem Gleichfärbevermögen.

Im Handel sind: Lanasol-braun 2R, -gelb G, -grün B, G, -orange G, 2R, -rot G und -violett B, BN, R, RN. *Ristenpart.*

Lanolin s. Wollfett.

Lanthan s. Bd. **IV**, 459.

Largin (*Merck*), protalbinsaures Silber, Darstellung durch Einwirkung von ammoniakalischem Silbernitrat auf die alkoholische Lösung von Protalbinsäure. Weißgraues Pulver mit 11,1% Silber, löslich in Wasser und Glycerin, Anwendung zur Behandlung der Gonorrhöe in $^1/_4$—1%iger Lösung, bei Augenerkrankungen. *Dohrn.*

Larosan (CHEMISCHE WERKE, Grenzach) ist Caseincalcium. Gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver als Nährzulage bei Ernährungsstörungen, Durchfällen u. s. w. bei Kindern, 10—20 *g* auf $^1/_2$—1 *l* Milch. *Dohrn.*

Latente Wärme. Schmilzt man Eis, so muß man eine beträchtliche Wärmemenge zuführen, ohne daß dadurch die Temperatur gesteigert wird, bis alles Eis geschmolzen ist. Diese Schmelzwärme, welche vom Wasser aufgenommen und von ihm beim Erstarren wieder abgegeben wird, bezeichnete man früher als „latente" Wärme; man wollte durch diesen Namen ausdrücken, daß die Wärmemenge sich in der Substanz sozusagen vorborgen habe und beim Erstarren wieder zum Vorschein komme. Ebenso faßte man die beim Verdampfen aufzuwendende und beim Verflüssigen wiedererhaltene Wärme als latent auf. In der heutigen Wärmelehre vermeidet man diese veraltete Bezeichnung (s. auch „Schmelzwärme" und „Verdampfungswärme"). *K. Arndt.*

Laudanon (BOEHRINGER, Niederingelheim) enthält die Mehrzahl der Opiumalkaloide in künstlichen, den Mischungsverhältnissen in der Muttersubstanz nicht entsprechenden Mengen. Laudanon I besteht aus 50% Morphin, 30% Narkotin, 5% Kodein, 10% Papaverin, 2,5% Thebain, 2,5% Narcein in Form der Chlorhydrate. Anwendung wie Morphin. *Dohrn.*

Laudopan (TEMMLER-WERKE, Detmold) enthält die Opiumalkaloide an Mekonsäure gebunden, mit 50% Morphingehalt, in Tabletten und Ampullen. *Dohrn.*

Laurinsäure s. Riechstoffe.

Lautal ist eine Aluminiumlegierung mit 4% Kupfer und 2% Silicium, die ähnlich dem Duralumin vergütbar ist, u. zw. wird das Material von 490–510° abgeschreckt und darauf 16–48h auf 120–145° angelassen (s. Aluminium, Bd. I, 261, und Legierungen Bd. VII, 278). *E. H. Schulz.*

Lavasul ist ein gießbares Gemisch von geschmolzenem Schwefel und Koks, das in den Vereinigten Staaten zum Bau von Absorptionstürmen für Salzsäure benutzt wird (*Chem. metallurg. Engin.* **1928**, Juniheft, S. 363). *Ullmann.*

Lavatal (PHARMAX, GES. F. PHARMAZEUTISCHE ERZEUGNISSE, Berlin) ist ein Schmelzprodukt von Aluminiumlactotartrat und Natriumperborat. Weißes Pulver, das in Berührung mit Wasser oder Körperflüssigkeiten Sauerstoff abspaltet. Munddesinficiens. *Dohrn.*

Lavendelöl s. Riechstoffe.

Lävulinsäure, β-Acetopropionsäure, γ-Ketovaleriansäure, Pentanon-(4)-säure-(1), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, von NÖLDECKE (*A.* **149**, 224 [1869]) entdeckt, bildet große, glasglänzende Krystalle vom *Schmelzp.* 45°, die bei etwa 250° unter geringer Zersetzung sieden. Kp_4 145° (SCHNEITE, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 48, 3163 [1927]). D_4^{15} 1,1447. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

Sie entsteht, wie B. TOLLENS in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen hat, aus Hexosen, besonders leicht aus Lävulose – daher ihr Name –, durch Kochen mit verdünnten Säuren, wobei als Zwischenprodukt ω-Oxymethylfurfurol $HO \cdot CH_2-C\langle\; CH{=}CH \;\rangle C-CHO$ (Ring über O) anzunehmen ist (KIERMAYER, *Chem.-Ztg.* **19**, 1004 [1895]; VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *B.* **43**, 2356 [1910]). Bildung durch trockene Destillation von Saccharosen s. HIDAKA, Mem. Coll. Sciences Kyoto Imp. Univ. Serie A **11**, 549 [1928]. Ihr Entstehen aus einem Kohlenhydrat ist deshalb als ein Beweis für dessen Zugehörigkeit zur Hexosegruppe anzusehen.

Zur Darstellung trägt man 3 *kg* gepulverte Kartoffelstärke in 3 *l* Salzsäure (1,1) unter Erwärmen ein und erhitzt den dünnen Sirup 20h im stark kochenden Wasserbade. Dann preßt man die abgeschiedenen Humussubstanzen ab und destilliert aus dem Filtrat erst Wasser, Ameisensäure, Salzsäure u. s. w. und schließlich die Lävulinsäure im Vakuum ab. Ausbeute an krystallisierbarer Säure etwa 390 *g*.

Zum Nachweis dient das Silbersalz der Verbindung, ihr Dibromsubstitutionsprodukt (*Schmelzp.* 114–115°) oder ihr Phenylhydrazon (*Schmelzp.* 108°).

Lävulinsäure kann wie Äthylweinsäure und Acetin im Kattundruck als Lösungsmittel für Induline und Nigrosine Verwendung finden. Sie ist zur Trennung der aromatischen und aliphatischen Erdölkohlenwasserstoffe vorgeschlagen worden (GÖHRE, *Petroleum* **23**, 73 [1927]). Mit Antimonylbrenzcatechin bildet Lävulinsäure komplexe Verbindungen mit spezifischen therapeutischen Eigenschaften (*I. G., E. P.* 271 940). Durch Kondensation mit Resorcin in Gegenwart von Natronlauge entstehen Gerbstoffe (*BASF, D. R. P.* 382 217). *H. Schönfeld (G. Cohn).*

Lävulose s. Bd. V, 432.

Laxin (PHARMAKON-GES., Berlin). Zubereitung, die als abführendes Mittel Phenolphthalein enthält. *Dohrn.*

Lebensmittelfarben, d. s. Farben, die zum Färben von Lebensmitteln verwendet werden dürfen, sind in den für Deutschland in Betracht kommenden Gesetzen nicht speziell erwähnt. Es wird jedoch durch § 1, Absatz 1a, des Lebensmittelgesetzes vom 5. Juli 1927 verboten, Lebensmittel für andere derart zu gewinnen, herzustellen, zuzubereiten oder zu verpacken, daß ihr Genuß die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet ist. Demnach muß sich der Hersteller bei Verwendung von Farbstoffen von deren Unschädlichkeit vorher überzeugen. Die Angaben über die Gesundheitsschädlichkeit von Farbstoffen, speziell organischen, sind in der Literatur außerordentlich schwankend. Zuverlässige Anhaltspunkte für die Verwendung von unschädlichen Farben für Lebensmittel bietet indessen Art. 321

der schweizerischen Verordnung betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 23. Februar 1926 (Bundesblatt Nr. 9 vom 3. März 1926, S. 87 ff.):

Art. 321. Zum Färben von Lebensmitteln, soweit diese Verordnung solches gestattet, dürfen verwendet werden:

Von anorganischen Farbstoffen nur solche, die Antimon, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink oder Blausäureverbindungen nicht enthalten.

Von natürlichen, organischen Farbstoffen sind nur zulässig: Farbstoffe von Früchten und als Nahrungsmittel dienenden Pflanzenbestandteilen; Safran; Orlean (Annato); Alkanna; Cochenille und Cochenillerot; Sandelholz; Orseille und Orseillepaste; Chlorophyll; Indigo, auch synthetischer; Süßholzsaft; Caramel; Blauholz und dessen Extrakt; Sumach und dessen Extrakt.

Von künstlichen, organischen Farbstoffen sind nur zulässig: Naphtholgelb S (Kalium- oder Natriumsalz der 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure); Säuregelb R (Natriumsalz der Aminoazobenzolsulfosäure); Chrysoidin (Salzsaures Diaminoazobenzol); Auramin O (Salzsaures Tetramethyl-diaminobenzophenonimid); Sudan I (Anilin-azo-β-naphthol); Sudan G (Anilin-azo-resorcin); Fettlösliche Farbstoffe vom Typus des Dimethylanilin-azo-benzols; Tropäolin OOO (Sulfoazobenzol-α-naphthol oder Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo-α-naphthols; Tartrazin (Dinatriumsalz des 1-p-Sulfoxylphenyl-3-carboxyl-4-p-sulfoxylphenylhydrazono-5-pyrazolons); Orange L (Natriumsalz der Xylidinazo-2-naphthol-6-sulfosäure); Fuchsin (salzsaures Rosanilin); Säurefuchsin (saures Natrium- oder Calciumsalz der Rosanilindisulfosäure); Roccellin (Natriumsalz des α-Naphthylaminsulfosäure-azo-β-naphthols); Bordeaux- und Ponceaurot (Produkte der Verbindung von β-Naphtholdisulfosäuren mit Diazoverbindungen des Xylols und anderer höherer Homologen des Benzols); Neucoccin (1,4-Naphthylaminsulfosäure-azo-2,6,8-naphtholdisulfosäure); Ponceau 3 R (Natriumsalz der Pseudocumidin-azo-2-naphthol-3,6-disulfosäure); Amaranth (Natriumsalz der Naphthionsäure-azo-2-naphthol-3,6-disulfosäure); Erythrosin (Natrium- oder Kaliumsalz des Tetrajodfluoresceins); Eosin (Natrium- oder Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceins); Spritlösliches Eosin (Kaliumsalz des Tetrabromfluoresceinäthylesters); Phloxin P (Natrium- oder Kaliumsalz des Tetrabromdichlorfluoresceins); Anilinblau (salzsaures oder schwefelsaures oder essigsaures Triphenylrosanilin oder Triphenyl-p-rosanilin); Wasserblau (Natrium- oder Ammonium- oder Calciumsalze der Di- oder Trisulfosäuren von Anilinblau); Alizarinblau (Dioxyanthrachinonchinolin); Indigotine und Indigocarmin (Natriumsalz der Indigodisulfosäure); Induline (Sulfosäuren des Azodiphenylblaus bzw. deren Natriumsalze); Methylviolett B und 2 B (salzsaures Pentamethyl- und Hexamethyl-p-rosanilin); Lichtgrün SF, gelblich (Natriumsalz der Diäthyl-dibenzyl-diaminotriphenylcarbinoltrisulfosäure); Malachitgrün (salzsaures Tetramethyl-di-p-aminotriphenyl-carbinol).

Die vorstehende Liste von Teerfarbstoffen ist auch von einigen anderen Ländern (in den Vereinigten Staaten zugelassene Teerfarbstoffe s. Bd. V, 73) unter geringfügiger Abänderung angenommen worden. Es ist zu beachten, daß für einige Lebensmittel, z. B. Fleisch und Wurst[1], sämtliche Farben gesetzlich verboten sind, während Wein, Bier und Weinbrand nur mit geringen Mengen Zuckercouleur gefärbt werden dürfen. In Deutschland ist auch die Verwendung zinnhaltiger Farben verboten. *F. Schaub.*

Lebertran s. Bd. V, 246.

Leciferrin (GALENUS, CHEMISCHE INDUSTRIE, Frankfurt a. M.), auch Ovo-Lecithin-Eisen, enthält etwa 0,1% Lecithin an ein Eisensalz gebunden, in aromatisierter, wäßrig-alkoholischer Lösung, auch in Tabletten. Mischungen im Handel mit Arsen, Kalk, Jod, Brom, Pepsin, Chinin, Coffeïn u. s. w. *Dohrn.*

Lecinpräparate (DR. LAVES, Hannover). Lecin ist eine neutrale Lösung von kolloidalem, nur darmlöslichem Eisen-Eiweiß-metaphosphat mit 0,55% *Fe*, 0,3% P_2O_5 (*D. R. P.* 173 013, 194 940, 195 120, 236 989).

Im Handel sind außerdem Lecin mit Chinarinde, Jod-Lecin, Orsa-Lecin als zuckerfreie Lösung von magenunlöslichem Eisen-Eiweiß-metaphosphat mit 0,01% As_2O_3, leicht darmlöslich. Lecin-Tabletten enthalten 0,3 *g* Lecin sicc., bzw. 0,001 As_2O_3 nebst 0,1 *g* Tricalcol (Kalk-Eiweiß-phosphat). *Dohrn.*

Lecithine sind esterartige Verbindungen von Cholin (Bd. III, 377) mit Glycerinphosphorsäure, die mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren zu einem Glycerid verbunden sind. Über Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung s. Lipoide, Bd. VII, 364. Lecithin (*Merck*) ist 100%iges Lecithin, im Handel als Lecithin-Tabletten (*Merck*), 0,05 *g* oder 0,025 *g*, Lecithin-Schokolade, Lecithin-Emulsionen als Kräftigungsmittel. Nach *D. R. P.* 470 954 wird zu subcutaner und intravenöser

[1] Die Gelbfärbung der Margarine und der Hüllen derjenigen Wurstarten, bei denen die Gelbfärbung herkömmlich und als künstliche ohne weiteres erkennbar ist, ist nicht verboten.

Injektion eine Emulsion von Lecithin in Glycerin mit so geringen Mengen eines Elektrolyten, wie *Na*-, *K*-, *Ca*- oder *Mg*-Salzen versetzt, daß keine Ausflockung des Lecithins erfolgt. *Dohrn.*

Lecithol (*Riedel*), Handelsname für Lecithin. *Dohrn.*

Leddellmetall ist eine Legierung aus 90% Zink, 5% Kupfer und 5% Alumium, die als Ersatz für Messing und Rotguß für Gußteile geringer Gebrauchsbeanspruchung verwendet wird (s. auch Zinklegierungen). *E. H. Schulz.*

Leder s. Gerberei, Bd. V, 604.

Lederdeckfarbstoffe (*Ciba*) sind Pigmente in Pastenform, die mit geeigneten Bindemitteln auf gefärbte Leder verschiedenster Gerbung aufgebürstet oder aufgestrichen werden, um eine einheitliche Färbung hervorzurufen. Zugesetzt werden Fixiermittel *Ciba*, Stoßglanz hell *Ciba*, farblos *Ciba* und schwarz *Ciba*. *Ristenpart.*

Ledererersatz ist die Bezeichnung für die verschiedenartigsten Erzeugnisse, welche die hauptsächlichsten Eigenschaften des Leders, wie Festigkeit bei guter Wasserdichtigkeit, hohe Geschmeidigkeit und Schönheit der Oberfläche, haben sollen. Ein Ersatz, der alle diese Eigenschaften besitzt, ist noch nicht gefunden; doch sind auch beim Leder nicht alle Eigenschaften gleichmäßig vorhanden, schöne feine Ledersorten z. B. besitzen geringe Festigkeit. Die Eigenschaften der Ledererersatzstoffe schwanken in noch viel weiteren Grenzen.

1. Ersatzstoffe, die die Schönheit der Oberfläche wiedergeben, sonst aber keine Eigenschaft des Leders besitzen. Streng genommen, sind dies Nachahmungen. Es sind dies lederartig genarbte Buntpapiere (s. Papier) und Buchbinderleinen (s. Bd. VII, 277); ihre Oberfläche ist täuschend lederähnlich bei ausgezeichneter Schönheit und großem Formenreichtum, aber ein Tropfen Wasser genügt, um ihre Schönheit völlig zu zerstören (s. Papier).

2. Ersatzstoffe, die für andere Zwecke in großem Maßstabe erzeugt werden, als Ledererersatz verhältnismäßig geringe Verwendung finden. Hierher gehören: Linoleum (s. Bd. VII, 356), Kautschuk in Platten (s. Bd. VI, 504), gummierte Gewebe (s. Bd. VI, 506) und Vulkanfibre (s. d.). Besonders hervorzuheben sind die gummierten Stoffe, die in dunklen Farben, oberflächlich lackiert und lederartig gepreßt, einen der hochwertigsten Ledererersatzstoffe darstellen. Im Handel werden sie unter der Bezeichnung amerikanische Ledertuche geführt; die Fabrikation ist eine Kombination der Verfahren der Kautschukindustrie (s. Bd. VI, 491) und der Wachstuchfabrikation. Der Chemiker erkennt dieses Produkt an seiner Beständigkeit gegen kochende Lauge, durch die nur der oberflächliche Lack zerstört wird, sowie an der Unlöslichkeit der Deckschicht, vor allem in Aceton als dem Lösungsmittel für Celluloseester.

3. Kunstleder im engeren Sinne des Wortes, die vor allem schwere starke Ledersorten mit allen Eigenschaften dieses Materials ersetzen sollen. Das Hauptmaterial ist Lederabfall in der verschiedensten Form. Ein Teil der Verfahren sucht kleine Stücke, besonders auch Spaltleder, zu größeren zusammenzukleben. Es ist ein rein mechanisches Verfahren, chemisch ohne besonderes Interesse. Eine zweite Reihe von Verfahren vermahlt sonst nicht mehr verwendbare Lederabfälle und benutzt das erhaltene Mehl als Füllmaterial.

4. Ledertuch und Pegamoid, auch Kunstleder genannt, sollen Feinleder für dekorative Zwecke, Autoverdecke, in allen Eigenschaften ersetzen, nicht bloße Nachahmungen sein und haben sich zur Großindustrie entwickelt; bei beiden Produkten dienen Baumwollgewebe als Grund, auf den eine Deckschicht aus Firnis und Lack oder Nitrocellulose als Hauptbestandteil aufgetragen wird.

Geschichtliches. Die Ledertuchindustrie ist aus der Tapetenmalerei mit Ölfarben hervorgegangen, die im 17. Jahrhundert in Frankfurt a. M. und Worms verbreitet war; die eigentlichen Ledertuche sind jedoch ein Produkt des 19. Jahrhunderts. Der Ursprung dieser Industrie ist in

Amerika zu suchen, wo 1849 CROCKET in Newark die Erzeugung aufnahm. Die Fabrikation des Pegamoids wurde angeblich um 1880 von einem Photographen in Paris entdeckt und konnte sich lange Zeit schwer entwickeln, so daß ihr Aufschwung erst im 20. Jahrhundert einsetzte. Für die Verarbeitung von Lederabfällen zu Ledererersatz wurden 1870 in England die ersten Patente genommen.

Herstellung. Es lassen sich allgemein unterscheiden: 1. Verfahren, bei denen das Fertigprodukt aus einer homogenen Masse besteht; 2. Verfahren, bei denen das Fertigprodukt deutlich geschichtet ist, indem auf eine Unterlage, meistens ein Gewebe, ein Aufstrich aufgetragen wird.

Verfahren nach 1. verwenden meist wasserfeste Bindemittel zusammen mit Füllmitteln der verschiedensten Art. Als wasserfestes Bindemittel zur Herstellung elastischer Platten und Gegenstände hat sich nur Kautschuk bewährt. Leim, auch im gehärteten Zustande, ist in Wasser leicht quellbar, daher wertlos. Peche als Bindemittel neigen zum Sprödewerden, genügen nur für Dachpappen. Trotz vieler Patente gibt es kein Verfahren von Wert, das einen homogenen Ledererersatz aus anderen Stoffen liefert.

Die 2. Gruppe von Verfahren erzeugt Produkte mit deutlicher Schichtung. Meistens besteht das Produkt aus einer Unterlage und einer Deckschicht. Als Unterlage wird verwendet: Papier, ein Vlies aus vegetabilischen oder tierischen Fasern oder Gewebe. Die Deckschicht wird einseitig oder beiderseitig aufgetragen und durchdringt oft die Unterlage vollständig. Papier als Unterlage wird nur für die billigsten Artikel verwendet, Faservliese haben sich bisher nicht im großen eingeführt, trotzdem sie im Preis Vorteil bieten würden und auch die Haltbarkeit der daraus hergestellten Kunstleder gut ist. Die Nachteile sind offenbar noch größer; die Ware ist außerordentlich dehnbar, die Deckschicht muß qualitativ hervorragend gut sein, der bei der Fabrikation unvermeidliche Prozentsatz Abfall ist unverhältnismäßig hoch, Übelstände, die den geringen Preisvorteil des Vlieses überwiegen. Die Abfallerzeugung spielt bei der Kunstlederfabrikation überhaupt eine große Rolle, und nur Verfahren, die mit wenig Abfall arbeiten, sind konkurrenzfähig. Praktisch bewährt haben sich als Deckschicht: Kautschuk, Linoxyn und Celluloid.

Kunstleder aus Ledermehl. Zur Erzeugung des Ledermehls werden die Lederabfälle gereinigt und dann auf Kollergängen vermahlen. Es wird ein kurzfaseriges Mehl erhalten, das ein vorzügliches Füllmittel abgibt. Es kann in zweierlei Weise verarbeitet werden. Entweder nach der Technik der Pappenfabrikation, da das Ledermehl physikalisch sich ähnlich verhält wie Cellulose. Das Ledermehl läßt sich wie Cellulose auf Holländern fein mahlen; hierbei können Zusätze von Bindemitteln, wie Leim, Harz u. s. w., gemacht werden; dann werden daraus Bahnen auf gewöhnlichen Pappmaschinen erzeugt. Das erhaltene Kunstleder wird in Platten geschnitten und auf Kalandern oder Spindelpressen verdichtet. Vor oder nach dem Pressen können die Platten mit Imprägnierungsmitteln aller Art behandelt werden, um eine gewisse Wasserbeständigkeit zu erzielen. Ledermehl kann auch in schweren Knet- oder Mischmaschinen verarbeitet werden, wobei es möglich ist, dicke Lösungen von Kautschuk oder Celluloid als Bindemittel zu verwenden. Die fertige Masse wird in Pressen zu Platten, Stangen, Knöpfen, Griffen u. s. w. geformt. Genaue Angaben über diese Erzeugung sind bisher in der Literatur nicht bekannt. Neuere *D. R. P.* 326 941, 401 703.

Ledertuch besteht aus einer Unterlage von Baumwollgewebe und einer Deckschicht, die als Hauptbestandteil Leinölfirnis und fette Lacke enthält. Zu erkennen ist es an der leichten Löslichkeit der Deckschicht in kochender Natronlauge. An die verwendeten Firnisse werden hohe Anforderungen gestellt, da das Ledertuch sehr elastisch sein muß; es darf bei mehrfachem Zusammenfalten unter Druck nicht brechen. Gleichzeitig soll der Firnis schnell trocknen und dickflüssig sein; doch werden auch Dünnfirnisse verwendet. Die Firnisse werden aus baltischem Leinöl, meist bei hoher Temperatur, eingedickt. Als Sikkative werden die Oxyde von Blei

und Mangan verwendet; für die Erzeugung von hellen Ledertuchen dienen Kobaltsikkative. Größere Betriebe kochen ihre Firnisse und Lacke selbst, um stets ein gleichmäßiges Produkt zur Verfügung haben. Die Firnisse (Bd. V, 373) und Lacke werden, um höchste Elastizität zu erreichen, längere Zeit warm gelagert.

Die verschiedenen Firnissorten wandern in die Farbenmischerei und werden hier mit den nötigen Erdfarben, Füllmitteln und Verdünnungsmitteln vermischt. Um eine Verunreinigung der verschiedenen Massen durch verstaubende Farbstoffe zu verhindern, besteht die Farbmischerei aus mehreren Abteilungen. Insbesondere Rußmischungen müssen in einem getrennten Raum hergestellt werden. Als Verdünnungsmittel wird Benzin vom *spez. Gew* 0,735–0,750 verwendet. Die Mischungen für die ersten Anstriche brauchen nicht fein vermahlen zu sein. Zu ihrer Herstellung werden Misch- und Knetmaschinen von nicht zu schwerer Bauart verwendet. Für die oberen Anstriche (fachtechnisch Gründe genannt) müssen die Mischungen aber sehr fein gemahlen sein; hierzu werden Trichtermühlen oder Walzenstühle benutzt. Am feinsten mahlen die Walzenstühle, die bei älteren Maschinen mit Porphyrwalzen, bei neueren mit Stahlgußwalzen arbeiten. Als Füllmittel dienen Kreide, Kaolin, Ruß und Erdfarben, wie Bolus, Ocker u. s. w. Zur Erzielung von Farbwirkungen werden meist Mineralfarben verwendet, in der Hauptsache Lithopone, Pariserblau, Chromgelb, aber auch Anilinfarben in Form von Farblacken. Als schwarzer Farbstoff wird Ruß benutzt, der auch sonst als Füllmittel eine besondere Rolle spielt.

Gründe, die nur aus Ruß und Firnis bestehen, trocknen verhältnismäßig schwer, geben dagegen eine außerordentlich elastische Deckschicht, die den höchsten Anforderungen genügt. Die Konsistenz der Massen für die ersten Gründe ist dick, beinahe teigförmig, die obersten Anstriche werden viel dünner gehalten. Das Auftragen der Massen geschieht mit der Hand oder mit Streichmaschinen.

Das Baumwollgewebe wird für gewöhnliche Ledertuche roh verwendet; nur für manche Spezialzwecke, wie Verdecke von Kinderwagen und Automobilen, wird es gefärbt. Das Färben (s. Bd. V, 3) geschieht in üblicher Weise am Jigger unter Verwendung von substantiven Farbstoffen. Alle Gewebe, ob gefärbt oder ungefärbt, müssen vor dem Streichen g e p u t z t werden, um eine knotenfreie, glatte Oberfläche zu erhalten. Die Putzmaschinen enthalten eine Anzahl Scheermesser, kombiniert mit Schmirgel- und Bürstvorrichtungen, die walzenförmig angeordnet sind. Zuletzt wird die Rohware kalandriert, wozu Rollkalander, bestehend aus 2 Papierwalzen und einer Stahlwalze, Verwendung finden. Für das S t r e i c h e n mit der Maschine wird die Ware kantengleich auf Holzhülsen aufgerollt. Das Streichen mit der Hand ist das ältere Verfahren, das heute nur noch für bestimmte Spezialartikel verwendet wird. Das Gewebe wird in Rahmen von etwa 10 *m* Länge gespannt und dann mit breiten Messern die Masse ein- oder beiderseitig aufgetragen. Mit einiger Handfertigkeit gelingt es, das ganze Gewebe gleichmäßig deckende Anstriche zu erzielen. Sind alle Rahmen fertig gestrichen, so werden sie in einen langen Trockenraum gebracht und mehrere Stunden – meist über Nacht – in gespanntem Zustande bei 50–90° getrocknet.

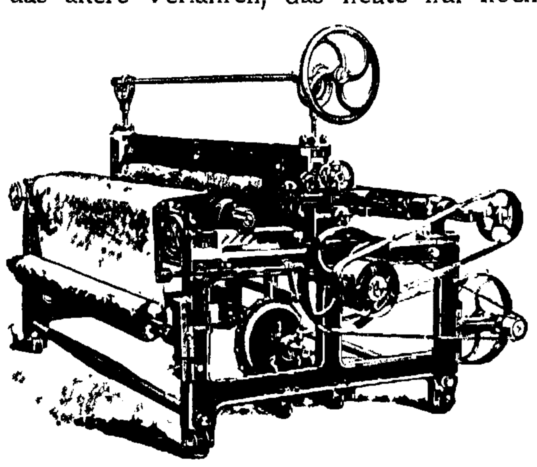


Abb. 116. Streichmaschine der RADEBEULER MASCHINENFABRIK AUGUST KOEBIG G. M. B. H.

Für die Erzeugung des eigentlichen Ledertuchs ist die Handarbeit vollständig durch die Maschine verdrängt. Die S t r e i c h m a s c h i n e, Abb. 116, besteht aus einem Gummituch, das tischförmig über 2 Walzen als Tuch ohne Ende läuft. Dagegen wird ein schräg und hoch verstellbares Messer gepreßt. Die auf Hülsen aufgerollte Ware läuft leicht gebremst zwischen Gummituch und Messer und wird durch eine leichte Abzugvorrichtung der Hänge zugeführt. Die Maschine arbeitet sehr genau; man kann jede beliebige Dicke des Auftrags durch Anspannen des Gummituches oder Verstellen des Messers erzielen. In der Hänge wird die Ware durch Einlegen von

Stäben zu langen Falten, Beutel genannt, gefacht und so die ganze Hänge gefüllt. Bei älteren Anlagen erfolgt diese Beschickung von Hand; neuere Anlagen haben automatisch wirkende Aufhängevorrichtungen, ähnlich, wie sie in der Tapetenindustrie üblich sind. Die Ware wird schließlich wie bei der Handarbeit mehrere Stunden — meist über Nacht — bei 50—90^0 getrocknet. Auf das Trocknen hat die Zusammensetzung der Massen und Firnisse sowie die Temperatur und Feuchtigkeit einen großen Einfluß. Die Abgase sind sehr übelriechend, worauf bei Neuanlagen in der Nähe von Städten Rücksicht zu nehmen ist. Ist die Ware vollständig durchtrocknet, so läßt man die Hänge durch Eintritt frischer Luft abkühlen, da die warme Ware leicht klebt, und entleert die Hänge mit Ausziehmaschinen, die zur Weiterverarbeitung fertige Rollen liefern. Die Streich- und Ausziehmaschinen sind auf Schienen beweglich, so daß die gleiche Maschine mehrere Felder nacheinander bedienen kann. Nach jedem Strich wird durch Schleifmaschinen und Kalander geglättet. Die Schleifmaschinen bestehen aus Holztambours, in deren Umfang Bimssteine eingekittet sind. Über den rotierenden Tambour wird die Ware unter leichter Spannung hingeführt. Meist sind 2 Tambours zu einer Maschine vereinigt, um die Schleifwirkung zu erhöhen; vor dem Schleifen wird mit Talkum eingestaubt, um ein Kleben an den Schleifsteinen zu verhindern, wozu eigene Einstaubmaschinen dienen.

Je nach Qualität erhält die Ware 3—8 Striche; soll das Ledertuch von matter Oberfläche sein, so werden die letzten Striche mager, d. h. firnisarm gemacht; soll ein dem Lackleder ähnliches Ledertuch erzeugt werden, so werden für die letzten Striche Kopallacke verwendet. Zuletzt wird der Ware eine dem Leder ähnliche Narbung durch Pressen erteilt. Man verwendet hierzu Preßkalander, die aus 2 Papierwalzen und einer dazwischen gelagerten Stahlwalze bestehen. Die Stahlwalze enthält das Muster als Negativ. Man läßt nun die Stahlwalze unter hohem Druck mit den durchnäßten Papierwalzen laufen, wodurch die letzteren das Muster annehmen. Läßt man nun das Ledertuch unter hohem Druck zwischen den Walzen durch, so nimmt es seinerseits die Prägung an. Die Prägung ist bei Ledertuch jedoch nie sehr schön und ausdrucksvoll, da das Linoxyn Formänderungen sehr schwer annimmt. Ledertuch ist daher schon bei oberflächlicher Betrachtung leicht zu erkennen; nur bei Lackledersorten wäre eine Verwechslung mit echtem Leder möglich, da auch bei diesem die Narbung durch den Lack gedeckt und daher unscharf ist; gepreßt wird mit kalter Stahlwalze.

Wachstücher. Die Erzeugung ist ähnlich wie die der Ledertücher; doch werden auch beiderseitig gestrichene Gewebe erzeugt. Die Verzierung der Oberfläche erfolgt durch Hand- und Maschinendruck, ein oder mehrfarbig; auch Spritzdruck und Handmalerei können Verwendung finden. Die Druckmaschinen arbeiten wie die Streichmaschinen direkt in die Trockenhänge. Gedruckt wird mit Ölfarben, und nach dem Trocknen wird auf der Streichmaschine lackiert. Die wichtigsten Erzeugnisse sind: Markttaschen, Gürtelstoffe, Wandtapeten, Marmor- und Holzbarchente, Tischdecken, Schürzenstoffe, Hutfutter, Kappenstoffe und BILLROTH-Batiste. Gröbere Artikel sind Fußbodenbelagstoffe, Packjute und Wetterluttenstoffe, für die sämtlich Jutegewebe als Unterlagestoff dient.

Pegamoid oder *Kunstleder* im engeren Sinne des Wortes kommt auch unter den Namen Glorid, Pluviusin, Granitol, Dermatoid u. s. w. in den Handel. Es besteht aus einem Baumwollgewebe und einer Deckschicht aus Nitrocellulose, Erdfarbe und Weichhaltungsmitteln. Seine Oberflächenhärte ist gleich echtem Leder, das ja oft mit Nitrocelluloselacken überzogen wird, die Gesamthaltbarkeit ist schlechter. Als Gewebe dienen leichte Nesselgewebe bis schwere Moleskine in jeder Breite bis 180 *cm*, welche hohe Breite besonders für Autoverdecke verlangt wird. Zur Verschönerung der Rückseite wird das Gewebe am Jigger gefärbt, wobei unechte Färbungen mit substantiven oder basischen Farbstoffen genügen. Man trocknet

am Spannrahmen. Je nach Warenart wird die Ware gesengt oder gerauht und ist fertig zum Streichen. Der Hauptbestandteil des Deckstriches ist Nitrocellulose von 10—12% *N*-Gehalt, die meist von Spezialfabriken, mit 50% Butylalkohol befeuchtet, bezogen wird; in diesem Zustande ist die Nitrowolle nicht explosiv. Als Ersatz dienen Celluloid- und Filmabfälle, die jedoch leichter Nitrogruppen abspalten, weniger stabil sind. Deckschichten aus Celluloidabfällen werden durch Licht schneller zerstört als solche aus Nitrocellulose. Für nicht entflammendes Kunstleder wurden auch Celluloseacetat und andere Ester vorgeschlagen; doch haben sich diese noch nicht in der Praxis durchgesetzt. Soweit die Massen aus Abfällen hergestellt werden, müssen sie durch feine Messingsiebe im Vakuum filtriert werden, um mechanische Verunreinigungen zu entfernen. Als Weichhaltungsmittel dienen: Ricinusöl, Ricinolsäureester, Amyl-butyl-oxalat, Trikresylphosphat, Dibutylphthalat, Adipinsäureester u. s. w.; auch Gemische verschiedener Ester sind unter den Namen Plastol, Plastomoll (*I. G.*) im Handel (s. auch W. MUNZINGER, Über Weichmachungsmittel für Nitrocellulose, insbesondere bei der Kunstlederfabrikation, *Melliands Textilber.* **1930**, Nr. 2). Ein Teil dieser Verbindungen wirkt auf Nitrocellulose lösend wie Campher; Ricinusöl dagegen verbindet sich nicht mit Nitrowolle und zeigt die Neigung, unter Einwirkung von Hitze und Druck auszuschwitzen. Kresylester können sich unter Umständen zersetzen, und das freiwerdende Kresol verursacht langwierige Hautentzündungen, wenn das Leder (als Hutleder) mit der Haut in Berührung kommt.

Die Erdfarben sollen feinst gemahlen sein und genügende Lichtechtheit besitzen. Bei Zusammenstellung der Rezepte soll nicht schematisch immer die gleiche Gewichtsmenge genommen werden, sondern das Volumen (d. h. das *spez. Gew.*) der Erdfarbe berücksichtigt werden.

Als Lösungsmittel für Celluloid genügt Äthylalkohol, für Nitrowolle ist Methyl- und Äthylessigester das wichtigste Lösungsmittel; Alkohole, Benzin, Benzol dienen als Verdünnungsmittel, um an dem teuren Lösungsmittel zu sparen. Andere Lösungsmittel werden als Gemische E 13, E 23 von der *I. G.* sowie ähnliche Produkte von der HOLZVERKOHLUNGS A. G. in den Handel gebracht. Als hochsiedende Zusätze finden Amyl-, Butyl- und Adronolacetat Verwendung. Zur Verbesserung des Geruches wurden Zusätze von Birkenteeröl und Juchtenöl vorgeschlagen, zur Stabilisierung der Nitrocellulose dienen Harnstoffderivate, wie Diäthyldiphenylharnstoff (Bd. **VI**, 115). Als Mischungsverhältnis wird angegeben 100 Tl. Nitrowolle, 100 Tl. Weichhaltungsmittel, 20—100 Tl. Erdfarbe. Auf Lösungsmittel + Verdünnungsmittel berechnet, enthalten die Massen 5—30% Nitrocellulose.

Zur Herstellung der Streichmassen werden die Erdfarben mit Ricinusöl auf Walzenmühlen angerieben. Die Nitrowolle wird in stehenden Rührern unter Zusatz von Ricinusöl und Weichmachungsmitteln im Lösungsmittel gelöst. Beide Massen werden in Trichtermühlen oder Knetmaschinen gemischt. Das Streichen erfolgt auf Wachstuchstreichmaschinen (Abb. 116) oder Spreadingmaschinen ohne Gummituch, bei denen das Abstreichen des Masseüberschusses durch die Bremsung des Stoffes erfolgt, der kräftig gegen das senkrecht stehende Messer gepreßt wird. Das Trocknen erfolgt bei 50—85° auf dampfgeheizten Eisentischen von 10—30 *m* Länge, selten in Trockenhängen; der Stoff läuft über eine am Ende des Tisches angebrachte Umkehrtrommel nach vorne zur Streicheinrichtung zurück. Man gibt etwa 3—10 Striche, je nach Schwere der Ware, wobei die untersten Striche dünnflüssig zäh, die Mittelstriche deckend und weich, die obersten Striche als Lack hart und glänzend gehalten werden. Die Trockentische werden vollständig verschalt, um eine Rückgewinnung des Lösungsmittels zu ermöglichen, ohne welche eine rationelle Betriebsführung nicht möglich ist.

Folgende Rückgewinnungsverfahren für die Lösungsmittel sind in der Kunstlederindustrie in Gebrauch:

1. Kondensationsverfahren. Meist werden die Kondensationsflächen, die aus durch Wasser gekühlten Rohren bestehen, direkt über oder unter den Heiztischen angebracht, so an den Anlagen

nach BOECLER-GLÖCKNER, so daß die Dämpfe durch die Kondensation förmlich destilliert werden. Andere Anlagen nach gleichem System legen die Kühlung in die Ummantelung. Andere Systeme saugen die Lösungsmitteldämpfe ab und komprimieren sie unter Kühlung.

2. Adsorptionsanlagen saugen die Dämpfe ab und treiben sie durch Adsorptionsmittel, wie A-Kohle (*Bayer*-Verfahren), Silica-Gel oder Kresol (Verfahren nach BREGEAT). Die Verfahren werden unter Wiedergewinnung von Gasen und Dampfen beschrieben Aus den Adsorptionsmitteln wird das Lösungsmittel durch Ausdämpfen zurückgewonnen und durch Rektifizieren isoliert In der Bedienung sind die Kondensationsanlagen nach BOECLER am einfachsten, über ihren Wirkungskreis ist nichts veröffentlicht. Gute Anlagen sollten 75—80% des Lösungsmittels bei geringen Kosten wiedergewinnen.

Das Pressen erfolgt auf Gaufrierkalandern mit hydraulischem Druck in der Wärme. Pegamoid wird in der Wärme unter Druck plastisch und nimmt die Prägung außerordentlich tief und genau an. Die Kalander bestehen aus einer Stahlwalze, die negativ plastisch das gewünschte Muster enthält, und einer Papierwalze, die feucht mit der Stahlwalze unter Druck zusammenläuft und so das Muster positiv annimmt. Durch Rapporträder erzielt man genaues Zusammenarbeiten. Nach dem Pressen wird die Ware lackiert. Man kann auch nach dem Pressen noch einen Farbstrich geben, wodurch nur die vertieften Stellen der Narbe eine andere Farbe annehmen, und erhält so eine Nachahmung des Antikleders.

Neuere *D. R. P.* 307 582, 319 402, 323 358, 324 319, 331 175, 332 866, 336 171, 338 198, 361 254, 361 255, 361 256, 387 602, 397 891.

Buchbinderleinen. Die maschinelle Einrichtung für dieses Erzeugnis ist nahezu die gleiche wie für Pegamoid. Die ganze Färberei, Streich- und Trockenmaschinen, Farbmühlen und vor allem die Preßkalander, die einen Hauptteil der Fabrikation bilden, können gemeinsam verwendet werden; daher werden beide Fabrikationen meist vereinigt. Der Zweck der Buchbinderleinenfabrikation ist, ein leichtes Baumwollgewebe so abzudichten, daß der beim Binden verwendete Kleister nicht durchschlägt. Gleichzeitig soll die Ware eine schöne gefällige Oberfläche erhalten. Verwendet wird auch hier eine Deckschicht, die als Bindemittel Stärke enthält, der Zusätze von Erdfarben zum Füllen und Fetten zum Geschmeidigmachen gegeben werden. Dabei wird das Gewebe nie ganz mit Appretur zugeschmiert; vielmehr befeuchtet man die Ware nach Auftrag einer geeigneten Menge durch Einsprengen und preßt die Stärke nach einigem Quellen durch extraschwere Friktionskalander in die offenen Poren des Gewebes. Man stärkt meist 2—3mal, wobei außer Streichmaschinen auch Friktionsstärkemaschinen und Druckmaschinen zum Auftrag der Appreturmasse Verwendung finden, und kalandriert dann 2—3mal unter hohem Druck und bei hoher Temperatur. Die fertige Ware läßt sich durch Dämpfen geschmeidig machen und dann auf den bereits beschriebenen Preßkalandern närben. Das Aussehen der fertigen Ware ist sehr schön lederartig. Ähnlich wie bei Wachstuch lassen sich durch Bedrucken gebleichter Ware und darauffolgendes Stärken mit durchsichtigen Appreturen die verschiedensten Wirkungen erzielen, deren Erzeugung Modeartikel ist.

Verwendung. Buchbinderleinen wird, wie der Name sagt, für Einbandzwecke, Etuis u. s. w. verwendet. Pegamoid ist die edelste, aber auch teuerste Ware und dient für Autokarosserien (WEYMANN), als Ersatz echter Ledereinbände, für Taschnerwaren jeder Art, wie Portemonnaies, Damentaschen, Handkoffer u. s. w., dann für Ballschuhe und Hausschuhe, Möbelbezüge, Wandtapeten, vor allem für Eisenbahnwaggons, da die Ware luftdicht ist und sehr gut isoliert. Ledertuch wird für die gleichen Zwecke verwendet, ist bei gleicher Qualität weniger schön, aber wesentlich billiger und wird daher in viel größerem Maßstabe erzeugt. Andere Verwendungszwecke: Tischbelag, Fußbodenbelag, Zentimetermaße, Billrothbatist, Schürzenstoffe. Lederersatz als Abfalleder dient für Brandsohlen, Sohlen für Hausschuhe, Knöpfe u. s. w.

Wirtschaftliches. Um die Erzeugung gewinnbringend zu gestalten, sind vor allem ausreichende Spezialerfahrungen nötig, um ein gutes Produkt bei geringem Abfall zu gewinnen. Für die Fabrikation von Ledertuch müssen die Rohmaterialien, Baumwollgewebe und Leinol, billig sein, und es ist daher leicht erklärlich, daß diese Industrie sich in England und Amerika zuerst entwickelt hat. Für Pegamoid ist ähnlich wie bei Chardonnetseide der Preis des Lösungsmittels ausschlaggebend.

Ein- und Ausfuhr Deutschlands in *dz*.

Warenbezeichnung		1910	1911	1912	1913	1925	1926	1927
Wachstuch	Einfuhr	3 315	2 534	2 733	2 959	592	524	
	Ausfuhr	12 631	12 956	14 422	17 233	10 280	11 676	13 992
Pegamoid	Einfuhr	82	82	78	143	70	77	
	Ausfuhr	272	290	508	1 523	3 042	2 980	4 873
Leder aus Lederabfallen .	Einfuhr	72	237	997	1 327	348	51	
	Ausfuhr	1 061	908	1 622	2 109	148	474	348

Literatur: ESSLINGER, Die Fabrikation des Wachstuchs. – Patente: O KAUSCH, *Kunststoffe* **1**, 1, 25, 51 [1911]; **4**, 87 [1914]; MICKSCH, ebenda **5**, 4, 18, 41 [1915]; **14**, 120 [1925]; HALEN, ebenda **12**, 33 [1922]; **13**, 15 [1923]; SCHWARZ, ebenda **14**, 161, 177 [1924]; **15**, 35 [1925]. Ledertuch: DURST, *Kunststoffe* **3**, 261 [1913]; **4**, 121 [1914]; **11**, 9 [1921]; **13**, 40 [1923]; **17**, 201 [1927]; ANDÈS, ebenda **10**, 37, 53 [1920]; SCHMIDT, ebenda **16**. 28 [1926]. – Pegamoid: BÖRNER, *Kunststoffe* 2, 183 [1912]; DURST, ebenda 2, 101, 124 [1912]; MOSINGER, ebenda **1**, 244 [1911]; G. WOLF, Osterr. Woll u. Leinenind **1909**, 1326; WALLNER, *Chem.-Ztg.* **34**, 22 [1910]; SICHLING, ebenda **30**, 484 [1906]; *Kunststoffe* **1**, 70 [1911]; TUCKER, ebenda **11**, 161 [1921]; GIVEN, ebenda 17, 36 [1927]; GERHARDS, *Melliands Textilber.* **4**, 81 [1923]; DURST, ebenda **7**, 531 [1926]; W. MÜNZINGER, ebenda **9**, 507, 580 [1928]; WALGER, Appretur-Zeitung **1928**, 205ff und **1929**. – Lösungsmittel und Rückgewinnung: ROBINSON, CLARKE, SHORE, The Recovery of Volatile Solvents. New York 1922; G. WEISSENBERGER, *Kunststoffe* **11**, 161, 145, 155 [1921]; **13**, 37, 50 [1923]; ENGELHARDT, ebenda **10**, 195 [1920]; HEGEL, ebenda **10**, 26, 43, 137, 155 [1920]; F. KOHN, ebenda **14**, 101 [1924]; Ki, ebenda **17**, 104, 131 [1927]; KREBS, ebenda **19**, 145, 179 [1929]. – Diverse: LAUFFMANN, *Kunststoffe* **6**, 53, 66, 82, 93 [1916]; SEDLICK, ebenda **1**, 84 [1911]; SCHALL, ebenda **9**, 141ff. [1919]; ANDÈS, ebenda **9**, 197 [1919]; GALEWSKY, *Melliands Textilber.* **1**, 54 [1920]. – Buchbinderleinen: DURST, *Kunststoffe* **1**, 325 [1911]; *Melliands Textilber.* **4**, 232 [1923]. *G. Durst.*

Lederfarbstoffe (*Ciba, Durand, Geigy, I. G.*) sind basische Farbstoffe, besonders zum Färben von Leder geeignet (s. Gerberei, Bd. **V**, 646).

Im Handel sind z B. Lederbraun ACL *konz.*, AET, DR, ET, G (-Canelle, Bd. **III**, 85), 4 G, 5 RT, SBB, S 5 G, VK (*I. G.*), Ledergelb (*Durand, Geigy*, 3 G, G 8855 (*I. G.*), Lederphosphin (*Geigy*), ein Acridinfarbstoff, und Lederschwarz B 4 OE und andere Marken (*Geigy*), besonders fur vegetabil gegerbtes Leder. *Ristenpart.*

Lederleim ist die Bezeichnung für den aus Lederabfällen hergestellten Hautleim (s. d. Bd. **V**, 580).

Legierungen sind Gemische von Metallen in beliebiger Anzahl und beliebigen Mengenverhältnissen; auch einzelne Metalloide können als Legierungsbildner auftreten, jedoch nur in der Form, daß sie – meist nicht sehr große – Zusätze zu Metallen darstellen. Von chemischen Verbindungen sind also Legierungen dadurch unterschieden, daß die Gewichtsverhältnisse der in ihnen anwesenden Elemente unabhängig von den Atomgewichten sind; es kommen aber naturgemäß auch solche Legierungen vor, in denen die vorhandenen Elemente chemisch gebunden sind, also Verbindungen bilden. Diese sind aber gerade meist technisch weniger brauchbar und daher praktisch nicht wichtig. Je nachdem in einer Legierung 2, 3, 4 u. s. w. Einzelkomponenten vorhanden sind, spricht man von binären, ternären, quaternären u. s. w. Legierungen.

In technischer Beziehung muß die oben gegebene Definition des Begriffs Legierung allerdings insofern eine gewisse Einengung erfahren, als man hier mit dem Begriff der Legierung meist auch die Forderung einer völligen Löslichkeit der Komponenten ineinander im flüssigen und einer gewissen Gleichmäßigkeit im festen Zustande verbindet. Streng genommen, sind auch alle unsere technisch gebrauchten, als rein bezeichneten Metalle Legierungen, da sie stets Beimengungen anderer Metalle oder Metalloide enthalten, wenn auch diese Beimengungen mengenmäßig vielfach nur sehr klein sind.

Legierungen entstehen normalerweise durch Mischen der Komponenten im flüssigen Zustande, u. zw. können entweder sämtliche Bestandteile bei der Vereinigung flüssig sein, oder ein Bestandteil ist geschmolzen und der andere wird diesem in fester Form zugesetzt, wobei eine Lösung des letzteren eintritt wie beim

Lösen von Salz in Wasser. Die Herstellung von Legierungen auf anderem Wege hat praktische Bedeutung nur in ganz bestimmten Fällen; so tritt z. B. bei der Zementation des Eisens durch Kohlenstoff (Bd. IV, 290) sowie beim Sherardisieren von Eisen durch Zink (s. Metallüberzüge) eine oberflächliche Legierungsbildung im festen Zustande ein, ferner ist es möglich, Legierungen ebenso wie reine Metalle galvanisch niederzuschlagen (s. Bd. V, 508) oder durch Pressen der pulverförmigen Metalle und nachfolgendes Erhitzen bis zum Sintern (z. B. Wolframcarbide für Schneidmetalle, Wolframstäbe für Glühlampendrähte) zu erzeugen.

I. *Aufbau der Legierungen.*

Durch das Legieren von Metallen entsteht eine Reihe von Möglichkeiten, die, soweit es sich um Gleichgewichte handelt, mit Hilfe der Theorie der heterogenen Gleichgewichte behandelt werden können. Die Darstellung der Möglichkeiten erfolgt graphisch in einem Zustandsdiagramm.

Im flüssigen Zustande mischen sich die meisten Metalle in allen Verhältnissen leicht und gleichmäßig, bilden also in allen Verhältnissen homogene Schmelzen. Einige Metallpaare jedoch mischen sich im flüssigen Zustande nur in ganz bestimmten Verhältnissen, die oft mit der Temperatur veränderlich sind, einige andere endlich mischen sich überhaupt nicht. Der letzte Fall, bei dem also Legierungen im technischen Sinne sich nicht bilden, liegt vor bei den Metallpaaren Aluminium-Natrium, Eisen-Blei, Eisen-Silber, Kobalt-Silber, Silber-Vanadium, Arsen-Wismut und einigen anderen.

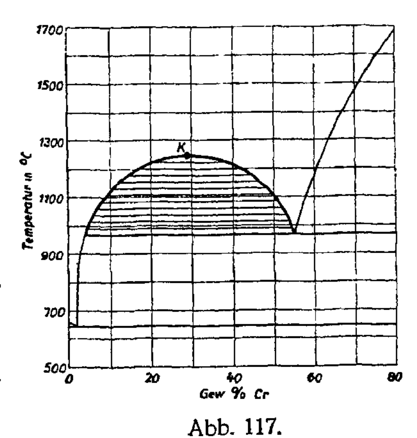


Abb. 117.
Zustandsdigramm der *Al-Cr*-Legierungen mit einer Mischungslücke im flüssigen Zustande.

Bei begrenzt mischbaren Metallpaaren ist die Größe der Mischungslücke von der Temperatur abhängig. Im allgemeinen, so auch in dem als Beispiel gegebenen Diagramm Aluminium-Chrom in Abb. 117, nimmt die gegenseitige Löslichkeit der beiden Schichten zu, bis im kritischen Punkte *K* die beiden Schmelzen miteinander identisch werden. Oberhalb dieses Punktes gelingt es zuweilen, homogene Legierungen durch rasche Erstarrung zu erzeugen. Beispiele für den Fall der Abb. 117 sind ferner die Legierungspaare Aluminium-Mangan, Blei-Zink, Wismut-Zink u. a.

Von technischer Bedeutung ist in dieser Hinsicht das Verhalten von Zink und Blei zueinander; nach ROMANOFF und SPRING löst Zink bei 900° 25,5% Blei, bei 650° 5,6% Blei, bei 419° 1,5% Blei. Bei Abkühlung einer bleireichen Zinkschmelze scheidet sich also mit fallender Temperatur Blei aus, bis bei der Erstarrung des Zinks noch etwa 1,5% Blei in Lösung sind und fein verteilt mit dem Zink zusammen erstarren.

Ist das *spez. Gew.* zweier miteinander im flüssigen Zustande nicht mischbarer Metalle hinreichend verschieden, so sammelt sich das leichtere Metall in mehr oder minder reinem Zustande im oberen Teil des Behälters an; befinden sich z. B. Eisen und Blei im geschmolzenen Zustande zusammen in einem Gefäß, so sammelt sich das Eisen bleifrei in einer oberen Schicht, während das Blei fast eisenfrei sich am Boden befindet.

Es ist jedoch auch der Fall möglich, daß sich eine Mischungslücke mit steigender Temperatur erweitert. In dem einzigen sicher nachgewiesenen Beispiel des Paares Eisen-Kupfer (s. Bd. IV, 150) besitzt die Mischungslücke einen unteren kritischen Punkt. Erwärmt man z. B. eine Legierung mit 50% *Fe* und 50% *Cu* bis dicht über den *Schmelzp.*, so entsteht eine homogene Schmelze. Durch Erhitzen

über 1500° entmischt sie sich in zwei Schichten. Um eine völlige Mischung zu erreichen, darf man also nur möglichst wenig über den *Schmelzp.* erwärmen.

Bei den Metallgemischen, die im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind und die als die Legierungen im engeren technisch-praktischen Sinne zu betrachten sind, unterscheidet man eine Reihe von Legierungstypen, je nachdem wie die Komponenten sich im festen Zustande zueinander verhalten: ob sie hier völlig ineinander löslich, völlig ineinander unlöslich oder innerhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen ineinander löslich sind, ferner ob auch noch Sondererscheinungen, wie polymorphe Umwandlungen oder Verbindungen außer diesen einfachen Löslichkeitsbeziehungen auftreten. Dadurch können die Realdiagramme sehr kompliziert sein; sie lassen sich aber auf wenige Grundtypen zurückführen.

Die reinen Metalle besitzen einen *Schmelzp.*, sie gehen bei einer bestimmten Temperatur aus dem Krystallzustand in den flüssigen über. Das gleiche gilt für die Erstarrung. Legierungen zeigen — von einigen bestimmten Konzentrationen

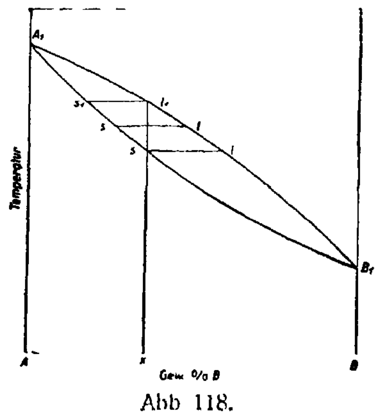


Abb 118.
Schematisches Zustandsdiagramm einer Legierungsreihe mit vollkommener Mischbarkeit im festen und flüssigen Zustande

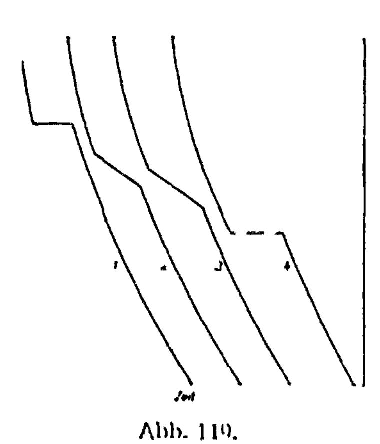


Abb. 119.
Schematische Abkühlungskurven der Legierungen einer lückenlosen Mischkrystallreihe

abgesehen — keinen *Schmelzp.*, sondern ein Schmelz- und ebenso ein Erstarrungsintervall. Die durch Aufnahme von Erhitzungs- oder Abkühlungskurven erhaltenen Punkte werden in ein Zustandsdiagramm eingetragen. Sind die Metalle im flüssigen Zustande mischbar, so unterscheidet man 3 Grundtypen, aus denen die übrigen sich leicht zusammensetzen lassen.

Typus 1. Beide Metalle sind auch im festen Zustande vollkommen miteinander mischbar. In Abb. 118 zeigt die Kurve A_1, l_1, l_2, l_1, B_1 den Beginn, die Kurve A_1, s_1, s_2, s_3, B_1 das Ende der Erstarrung an. Eine Legierung von der Konzentration x beginnt beim Erreichen des Punktes l_1 Mischkrystalle von der Zusammensetzung s_1 auszuscheiden. Während der weiteren Abkühlung ändert sich die Konzentration der Schmelze auf der Kurve l_1, l_2, l_3, die des Mischkrystalls auf der Kurve s_1, s_2, s_3. Im Punkte s_3 ist alles erstarrt, und die Konzentration des Mischkrystalls an B ist wieder x. Da der mit einer Schmelze im Gleichgewicht stehende Mischkrystall s_2 die gleiche Temperatur wie die Schmelze l_2 haben muß, so liegt seine Zusammensetzung auf dem Schnittpunkt der Parallelen durch l_2 mit der Kurve A_1, s_1, s_2, s_3, B_1. Nimmt man eine Temperaturzeitkurve der Abkühlung auf, so zeigten die reinen Metalle (Kurve *1* und *4* der Abb. 119) bei der Erstarrungstemperatur einen Haltepunkt, während der Beginn und das Ende der Erstarrung ihrer Legierungen (Kurve *2* und *3* in Abb. 119) sich durch je einen Knick auf der Abkühlungskurve bemerkbar machten. Das mikroskopische Bild einer Legierung nach Typus 1 zeigt Abb. 120.

Im allgemeinen erfolgt die Erstarrung einer Legierung rascher als der Konzentrationsausgleich zwischen Schmelze und den ausgeschiedenen Krystallen erfolgen kann; es entstehen Schichtkrystalle, wie sie Abb. 121 an einer Bronze im Gußzustande zeigt. Die zuerst ausgeschiedenen dunklen Krystallgerippe sind reicher an der höher



Abb. 120.
Homogene Mischkrystalle, Messing.



Abb. 121.
Schichtkrystalle in Bronze, 93 % *Cu*, 7 % *Sn*.

schmelzenden Komponente — in diesem Falle an Kupfer —, die zuletzt ausgeschiedenen an ihr ärmer, als der Konzentration der Legierung *x* entspricht. Durch mechanische und Wärmebehandlung kann der gehemmte Ausgleich hergestellt werden.

Als Abart des Typus 1 kann auf der Erstarrungskurve auch ein Maximum oder Minimum auftreten. In diesem Punkte berühren sich die Kurven des Beginns und Endes der Erstarrung. Diese Legierung einer ganz bestimmten Zusammensetzung hat wie die reinen Metalle einen *Schmelzp.*

Nach dem Typus 1 erstarren die Legierungspaare Gold-Silber, Gold-Kupfer, Kupfer-Nickel. Ein Minimum auf der Schmelzkurve haben die Paare Eisen-Chrom und Eisen-Vanadin.

Typus 2. Die beiden Metalle sind im festen Zustande nur beschränkt mischbar, bilden aber keine Verbindung. In dem Diagramm ist dann ein

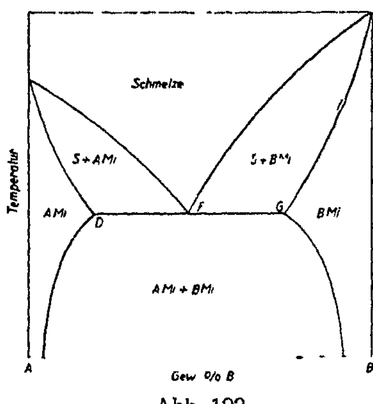


Abb. 122.
Schematisches Zustandsdiagramm mit einem Eutektikum.

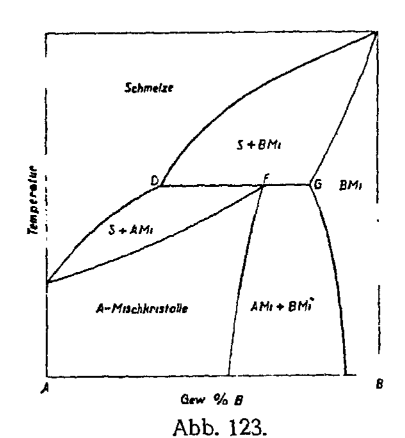


Abb. 123.
Schematisches Zustandsdiagramm mit einem Peritektikum.

Dreiphasengleichgewicht *DFG* zwischen Schmelze, Mischkrystall *A* und Mischkrystall *B* enthalten (Abb. 122 und 123). Die Zusammensetzung der Schmelze bei der Temperatur des Dreiphasengleichgewichts kann entweder zwischen oder außerhalb der Zusammensetzung der Mischkrystalle *A* und *B* liegen. Im ersten Falle entsteht ein Eutektikum (Abb. 122 bei *F*, im zweiten ein Peritektikum (Abb. 123 bei *D*).

Die Löslichkeit von *A* für *B* und umgekehrt kann in Abb. 122 Null werden, wie z. B. im System Blei-Antimon (Abb. 124). Kühlt man eine Schmelze

aus 50% Antimon und 50% Blei ab, so beginnt bei t_0 die Erstarrung; es scheiden sich Antimonkrystalle aus der Schmelze ab. Hierdurch reichert sich die Schmelze an Blei bis zum Punkte *D*, dem eutektischen, an. Hat man eine Schmelze von der Konzentration zwischen *D* und reinem Blei, so scheidet sich nach Durchschreiten der Kurve *BD* so lange Blei ab, bis die Schmelze wieder die Temperatur und Konzentration des eutektischen Punktes *D* erreicht hat. Die

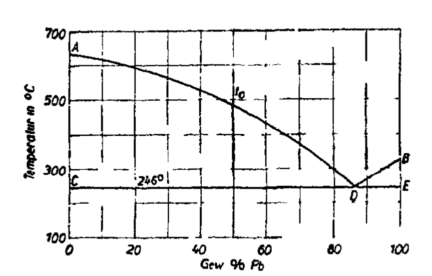


Abb 124 Zustandsdiagramm der Blei-Antimonlegierungen

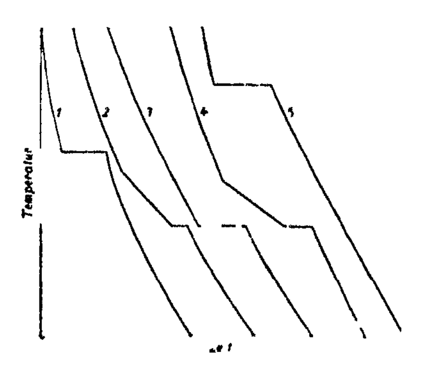


Abb 125. Schematische Abkühlungskurven der Legierungen eines Eutektikums.

eutektische Legierung erstarrt bei einer Temperatur zu einem regelmäßig aufgebauten Gemenge aus Antimon und Bleikrystallen. Abb. 125 zeigt die schematischen Abkühlungskurven von 5 Legierungen des Diagramms Abb. 122. Die reinen Metalle (Kurve *1* und *5*) und das Eutektikum (Kurve *3*) zeigen nur einen Haltepunkt, die dazwischen liegenden Legierungen (Kurve *2* und *4*) zunächst einen Knick und dann einen Haltepunkt

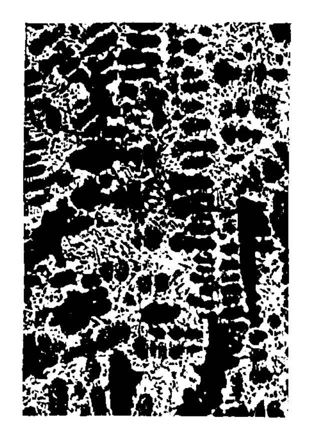


Abb. 126. Gefuge einer Blei-Antimonlegierung mit 8% *Sb*, Bleikrystalle im Eutektikum.



Abb. 127. Gefüge einer Blei-Antimonlegierung mit 13% *Sb*, reines Eutektikum.



Abb. 128. Gefüge einer Blei-Antimonlegierung mit 30% *Sb*, *Sb*-Krystalle im Eutektikum.

bei der Temperatur des eutektischen Punktes. Die Dauer des eutektischen Haltepunktes nimmt von den reinen Metallen, bei denen er Null ist, bis zum eutektischen Punkt linear zu.

Im Gefüge sieht man in den Legierungen zwischen reinem Antimon und der eutektischen Legierung dunkle, primär ausgeschiedene Bleikrystalle in der eutektischen Grundmasse (Abb. 126). Die Legierung des Punktes *D* der Abb. 124 besitzt ein rein eutektisches Gefüge (Abb. 127). Die antimonreichen Legierungen enthalten im Gefüge primär ausgeschiedene helle rechteckige Antimonkrystalle in der eutektischen Grundmasse (Abb. 128). Da die Antimonkrystalle spezifisch leichter sind als die eutektische Schmelze, so können sie nach oben steigen, so daß der obere

Teil eines Gußstückes mehr Antimon enthält als der untere. Das Gefüge einer derartig geseigerten Legierung zeigt Abb. 129. Man kann im Falle der Blei-Antimonlegierungen die Seigerung durch einen Kupferzusatz verhindern.



Abb. 129. Antimon-Bleilegierung mit Seigerungserscheinung.

Besitzt die Komponente *A* eine begrenzte Löslichkeit für *B* (Abb. 122) und nimmt diese mit sinkender Temperatur ab, so kann man die *A*-reichen Legierungen, die bei Raumtemperatur bereits heterogen sind, durch eine besondere Wärmebehandlung veredeln. Diese Wärmebehandlung ist weiter unten in dem Abschnitt über Legierungen des Aluminiums und Magnesiums besonders besprochen.

Der Erstarrungstypus in Abb. 123 bringt nichts grundsätzlich Neues. Es ist in diesem Falle jedoch schwer, Gleichgewichte zu erreichen, da der Krystall *F* sich aus der Schmelze *D* und dem Mischkrystall *G* bildet. Bei dieser Reaktion werden die Krystalle *G* von Krystallen *F* umhüllt, so daß der Rest der Schmelze nicht mehr mit den Krystallen *G* reagieren kann.

Typus 3. Beide Metalle bilden miteinander Verbindungen. Man kann sich bei der Betrachtung auf den Fall beschränken, daß nur eine Verbindung gebildet wird. In Abb. 130 besitzt die Verbindung *Am Bn* einen *Schmelzp. S.* Man kann das Diagramm längs der Linie *S—Am Bn* in 2 Teile zerlegen, die einem der vorhergehenden Typen angehören; in der Abb. 130 bilden beide Teile ein Eutektikum. In Abb. 131 besitzt die Legierung einen Zersetzungspunkt *H*. Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung *Am Bn* beim Erreichen der Geraden *E K* in die Schmelze *E* und Krystalle *B* von der Zusammensetzung *K*. Umgekehrt entsteht beim Abkühlen aus beiden die Verbindung *Am Bn*. Die Entstehung der Verbin-

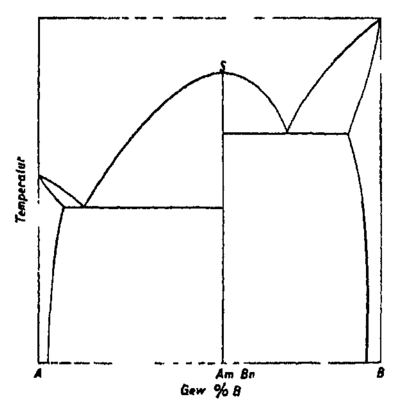


Abb. 130. Zustandsdiagramm mit einer unzersetzt schmelzenden Verbindung *Am Bn*.

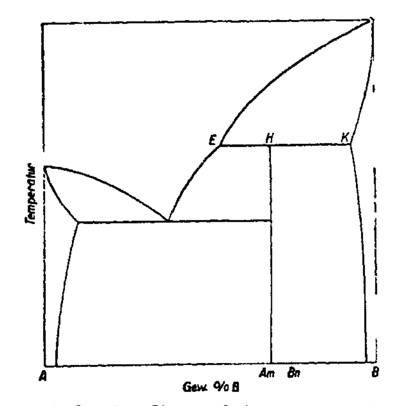


Abb. 131. Zustandsdiagramm mit einer unter Zersetzung schmelzenden Verbindung *Am Bn*.

dung ist die gleiche wie die Bildung des Mischkrystalls *F* in Abb. 123. Es entstehen ebenfalls Umhüllungen, so daß man in den Legierungen häufig sowohl *B*-Krystalle wie auch Eutektikum *D* neben der Verbindung *Am Bn* finden kann.

Aus diesen 3 Grundtypen lassen sich die Realdiagramme zusammensetzen, von denen im Abschnitt V einige mitgeteilt sind.

II. Allgemeines über die Eigenschaften der Legierungen.

Die Eigenschaften eines Metalls werden im allgemeinen durch den Zusatz eines anderen, also durch die Bildung einer Legierung, erheblich verändert; diese Änderungen können in technischer Hinsicht von Vorteil, aber auch von Nachteil

sein. Einige Ausführungen allgemeiner Natur lassen sich über diese Eigenschaften der Legierungen machen.

Der Einfluß des Zusatzes eines Metalls zu einem anderen äußert sich in erster Linie darin, daß bis zu einer gewissen Grenze des Zusatzes dieser auf den *Schmelzp.* des Ausgangsmetalls erniedrigend einwirkt, wie dies aus den verschiedenen, in Abschnitt *I* wiedergegebenen Beispielen von Schmelzdiagrammen ohne weiteres ersichtlich ist. Infolge dieser Tatsache sind die Legierungen vieler Metalle besser gießbar als die reinen Metalle. Durch eine geeignete Zusammenstellung an sich bereits niedrig schmelzender Metalle ist es daher möglich, Legierungen zu erhalten, die bei sehr niedriger Temperatur schmelzen (niedrig schmelzende Eutektika s. Leichtflüssige Legierungen S. 302). Ebenfalls von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, daß manche Metalle durch den Zusatz anderer die ungünstige Eigenschaft verlieren, bei der Erstarrung Gase abzugeben, die sie im flüssigen Zustande gelöst hatten. So kann beispielsweise wegen dieser Gasaufnahme und -abgabe reines Kupfer nicht als Gußmaterial verwendet werden; durch einen Zusatz von Zink oder Zinn, also die Verwendung von Messing oder Bronze statt des reinen Kupfers, kann man dieser Schwierigkeit begegnen. Besonders gefährlich ist oft die Aufnahme von Sauerstoff durch geschmolzene Metalle, der ebenfalls durch Zusatz gewisser anderer Metalle entgegengearbeitet wird; in dieser Beziehung finden Anwendung besonders Zink, Aluminium, Phosphor, Silicium, Mangan (Desoxydationsmittel). Allerdings finden sich hierbei in dem erstarrten Material meist nur ganz geringe Mengen des Zusatzes, da dieser im oxydierten Zustande — meist in Form der Schlacke — aus dem Metallbade austritt.

Eine für die Herstellung von maßgerechten Abgüssen wichtige Eigenschaft ist die Schwindung. Sie setzt sich im wesentlichen aus 3 Faktoren zusammen, aus der Volumenänderung bei der Erstarrung und Abkühlung auf Raumtemperatur, die in gesetzmäßigem Zusammenhange mit dem Zustandsdiagramm steht, aus der Änderung der Abmessung infolge der Spannungen, die die Form auf das erstarrende Gußstück ausübt, die empirisch ermittelt werden muß, und aus der Abmessungsänderung infolge der Gasabgabe bei der Erstarrung, die durch die metallurgische Behandlung beeinflußt wird. Die Berücksichtigung der Schwindung erfolgt daher erfahrungsgemäß.

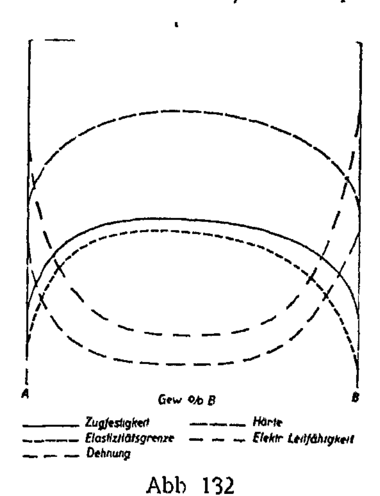


Abb 132
Darstellung des Verlaufes der physikalischen Eigenschaften einer Legierungsreihe mit lückenloser Mischkrystallbildung.

Das spezifische Volumen kann bei völliger gegenseitiger Unlöslichkeit aus dem der Komponenten nach der Mischungsregel berechnet werden. Verbindungen verhalten sich hierbei wie die reinen Komponenten. Auch bei Mischkrystallbildung ändert es sich anfangs linear; doch ist diese Änderung im allgemeinen größer, als der Mischungsregel entspricht.

Von sehr wesentlicher Bedeutung bei der Bildung von Legierungen ist die Beeinflussung der technisch wichtigen Festigkeitseigenschaften: Zerreißfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung und Härte. Hier kann als allgemeines Gesetz ausgesprochen werden, daß durch den Zusatz eines Metalls zu einem anderen bis zu einer gewissen Grenze die Bruchgrenze, Streckgrenze und Härte zunehmen, die Dehnung, also die Zähigkeit, dagegen meist abnimmt. Besonders hervorstechend ist diese Erscheinung bei den Metallpaaren, die Mischkrystalle miteinander bilden. Abb. 132 gibt den Verlauf der Festigkeitseigenschaften in graphischer Darstellung für diesen Fall schematisch wieder. Die Verfestigung tritt auch dann ein, wenn das zugesetzte Metall selbst eine wesentlich geringere Festigkeit hat als das Grund-

metall; so wird die Härte und Festigkeit des Kupfers durch den Zusatz des an sich recht weichen Zinns in ganz bemerkenswerter Weise gesteigert (s. Abschnitt *V* unter Kupfer-Zinn-Legierungen). Auch die Streckgrenze wächst in ähnlicher Weise, oft relativ noch stärker als die Bruchgrenze, so daß sie bei hohen Gehalten dicht an diese heranrückt und dadurch das Material spröde macht (s. Abschnitt *V* unter Kupferlegierungen). Die Dehnung der Metalle erfährt in manchen Fällen durch Zusatz eines anderen eine kleine Steigerung, die aber meist bald ein Maximum erreicht, um dann häufig recht schnell abzufallen (Beispiele s. Abschnitt *V*: Kupfer-Zink- und Kupfer-Aluminium-Legierungen).

Die Leitfähigkeit für Elektrizität wird durch Mischkrystallbildung stark herabgesetzt. In Abb. 132 ist die Kurve der Leitfähigkeit für den Fall der völligen gegenseitigen Löslichkeit im festen Zustande, also lückenloser Mischkrystallbildung (Abb. 118), mit eingezeichet. Ein praktisches Beispiel gibt Abb. 133 (nach GÜRTLER), das den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Leitfähigkeit von Kupfer darlegt. Es ist daher im allgemeinen nicht möglich, die Leitfähigkeit eines Metalls durch den Zusatz eines anderen zu verbessern; im Gegenteil sind die reinen Metalle normalerweise die besten Leiter. Bei begrenzter Mischkrystallbildung ändert sich die Leitfähigkeit linear mit der Konzentration. Hierbei kann die Leitfähigkeit sogar wieder ansteigen.

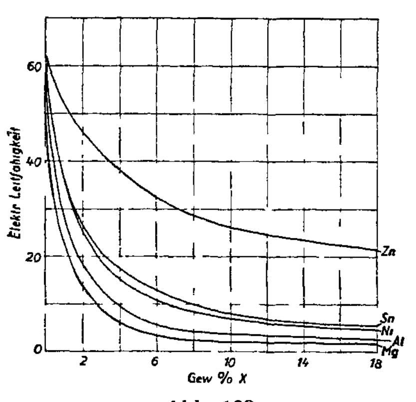


Abb. 133. Einfluß des Zulegierens verschiedener Metalle auf die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers nach GURTLER.

Die Schutzwirkungen gegen korrodierende Einflüsse, die durch Zusatz anderer Metalle erzielt werden, lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Durch den Zusatz wird das Potential des Metalles edler. Dies kann nur der Fall sein, wenn Mischkrystallbildung eintritt. Auf diese Weise wird z. B. der Widerstand von Kupfer-Zinn-Legierungen gegen den Angriff von Seewasser durch einen Nickelzusatz erhöht.

2. Der Zusatz bewirkt die Ausbildung einer schützenden Deckschicht auf dem Metall, die den weiteren Angriff hemmt oder ganz unterbindet. In dieser Weise wirkt ein geringer Zusatz von Kupfer zu Stahl.

3. Das Metall erhält die Eigenschaft der Passivität. In diesem Falle bildet sich eine so dünne Schutzschicht, daß der metallische Glanz nicht beeinträchtigt wird. Diese Eigenschaft besitzen besonders die Metalle der Eisengruppe. Während aber die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt leicht wieder in den aktiven Zustand zurückkehren, passivieren sich Chrom und die höher legierten Chromstähle sowie Chrom-Nickel-Legierungen und kehren nicht in den aktiven Zustand zurück. Diese Werkstoffe (Bd. **IV**, 179ff. und Säurefeste Legierungen S. 303) werden daher als korrosionsbeständige Legierungen in umfangreichem Maße angewandt.

III. Herstellung und Verarbeitung der Legierungen.

Die Herstellung der Legierungen geschieht in den weitaus meisten Fällen durch Zusammenschmelzen der Komponenten. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß die Komponenten nicht im reinen elementaren Zustande vorzuliegen brauchen. In sehr vielen Fällen werden zur Herstellung von Legierungen sog. Vorlegierungen verwendet, d. h. bereits Legierungen, die ein in der Endlegierung in geringeren Mengen erwünschtes Metall in größeren Mengen, also sozusagen konzentriert enthalten. Ferner kommt es vor, daß eine Komponente in Form einer chemischen Verbindung, z. B. als Oxyd, zugesetzt wird, das dann beim Schmelzprozeß reduziert wird. Eine bestimmte Legierung, das Monelmetall, aus etwa 67% Nickel und 33% Kupfer

bestehend, wird des weiteren in Amerika aus einem die beiden Metalle in dem angegebenen Verhältnis enthaltenden Mischerz unmittelbar erschmolzen. Auf die Möglichkeit, auch auf anderem Wege als durch den Schmelzprozeß Legierungen zu erhalten, wurde in der Einleitung bereits hingewiesen. (Näheres s. unter Galvanotechnik, Bd. V, 476, und unter Sherardisieren, Metallüberzüge.)

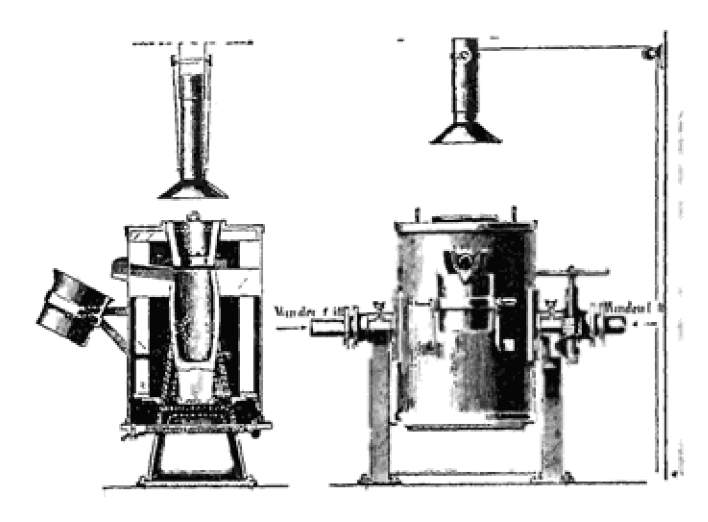


Abb. 134. Kippbarer Tiegelofen von KRIGAR & IHSSEN, Hannover.

Das Erschmelzen der Legierungen geschieht in Öfen verschiedener Art; bestimmend für die Art des Ofens ist in erster Linie die Natur, insbesondere der *Schmelzp.* der Legierung, ferner die Menge, die erschmolzen werden soll.

Die beiden ältesten und heute noch in der Praxis vielfach zur Anwendung kommenden Ofenarten sind die Tiegelöfen und die Herd- oder Flammöfen. Die Tiegelöfen bestehen in ihrer einfachsten Form aus gemauerten Schächten, die unten durch einen Rost abgeschlossen sind, auf dem unter Zwischenschaltung eines feuerfesten Steines der Tiegel (Graphittiegel) steht, der normalerweise von einigen *kg* bis zu etwa 100 *kg* Metall enthält. Der Raum zwischen Schachtwandung und Tiegel wird mit Koks ausgefüllt, dessen Verbrennung durch Schornsteinzug oder durch Unterwind aufrecht erhalten wird. Nach dem Fertigschmelzen der Legierung wird der Tiegel aus dem Ofen herausgehoben und das flüssige Metall in die bereitgestellten Formen vergossen. Statt der Koksfeuerung wird — besonders für bei höheren Temperaturen schmelzende Legierungen — auch Gasfeuerung angewendet. Aus diesen einfachen Tiegelöfen haben sich die kippbaren Tiegelöfen entwickelt. Bei diesen Konstruktionen ist der Schacht in einen Eisenmantel eingebaut und hängt beweglich an 2 Zapfen in einem Gestell. Der Tiegel ist in diesen Öfen fest eingebaut, wird also nicht aus dem Ofen herausgenommen; seine Entleerung geschieht vielmehr in der Weise, daß der ganze Ofen durch Drehung in seinen Zapfen so weit geneigt wird, daß das Metall aus dem Tiegel durch eine besondere Schnauze zum Ausfließen kommt (Öfen von BAUMANN, PIAT u. a.). Abb. 134 zeigt die Konstruktion, Abb. 135 die Handhabung beim Gießen. Diese Öfen werden, da das Herausnehmen des Tiegels fortfällt, mit viel größeren Fassungs-

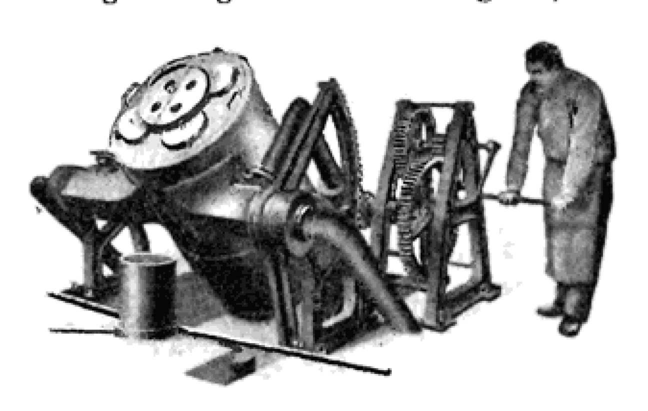


Abb. 135. Handhabung des kippbaren Tiegelofens beim Gießen von BASSE & SELVE, Altena.

vermögen gebaut, bis zu 500 *kg*. Die Heizung dieser Öfen geschieht entweder ebenfalls mit Koks oder mit Gas oder besonders mit Öl. Die Vorteile dieser kippbaren Öfen liegen — infolge des kontinuierlichen Betriebs — in einem geringeren Tiegel- und Brennstoffverbrauch, ungleich größeren Durchsatzmengen und geringeren Abbrandmengen gegenüber den alten Schacht-Tiegelöfen.

In gewisser Weise den Übergang von diesen zu den Flammöfen bilden die Trommelöfen.

Zum Einschmelzen sehr großer Mengen von Legierung dienen Flamm- oder Herdöfen, bei denen die Flammgase unmittelbar über das Metallbad streichen. Sie werden durch Kohle, Gas oder Öl geheizt, gestatten die gleichzeitige Herstellung sehr großer Mengen von Legierung, haben aber meist großen Verbrauch an Brennstoffen und vor allem große Verluste an Metall durch Abbrand, insbesondere wenn die eingeschmolzenen Legierungen flüchtige Metalle (Zink) enthalten. Das erschmolzene Material wird in Pfannen abgestochen und aus diesen vergossen. Unter Umständen können auch die über das Schmelzgut hinstreichenden Verbrennungsgase dadurch verschlechternd auf das Metall einwirken, daß sie zur Gasaufnahme Veranlassung geben.

Kupol-Öfen werden nur sehr vereinzelt zum Erschmelzen von Legierungen angewandt; in Betracht kommt nur die Herstellung von Bronze oder Messing in ihnen; die Metallverluste sind sehr groß und die erschmolzenen Legierungen minderwertig.

Eine sehr bemerkenswerte Entwicklung haben in den letzten Jahren die Öfen mit elektrischer Beheizung (s. Öfen, elektrische) genommen. Ihre großen Vorteile liegen in großer Schmelzleistung, geringen Arbeitskosten, Wegfall der Beeinflussung des Schmelzbades durch Feuergase und daher größte Sauberkeit des Schmelzbetriebes. Besonders wertvoll sind in dieser Beziehung die Hochfrequenzöfen, bei denen die Beheizung durch im Metall selbst entstehende elektrische Wirbelströme erfolgt; allerdings sind die Anlagekosten für diese Öfen noch verhältnismäßig hoch.

Für niedrig schmelzende Metalle (Blei, Zinn, Zink, Aluminium) kommt häufig die einfache Schmelzvorrichtung in eisernen, mit Koks geheizten Kesseln in Betracht, die für Mengen von wenigen *kg* bis zu mehreren *t* gebaut werden.

Im allgemeinen ist der Brennstoffverbrauch umso geringer, je größer die Fassung des Ofens ist. Der Abbrand ist in seiner Größe naturgemäß vor allem auch abhängig von der Art der einzuschmelzenden Legierung und von der Form des Einsatzmaterials (ob stückiges, sauberes Metall oder feine Späne bzw. stärker oxydiertes Altmaterial).

Von allgemeinen Gesichtspunkten beim Erschmelzen von Legierungen seien noch die folgenden kurz besprochen. In vielen Fällen empfiehlt es sich, von 2 miteinander zu legierenden, bei sehr verschiedenen Temperaturen schmelzenden Metallen nicht das bei höherer Temperatur schmelzende, sondern das leichter zu verflüssigende zuerst zu schmelzen und dann das andere unter allmählicher Temperaturerhöhung zuzusetzen. Auf diese Weise läßt sich eine Brennstoffersparnis erzielen, da die fertige Legierung einen niedrigeren Schmelzpunkt haben wird als das höher schmelzende Einzelmetall, dessen Schmelzpunkt bei dieser Arbeitsweise gar nicht erreicht zu werden braucht. Die hierbei zu benutzenden Temperaturen lassen sich unschwer aus den Schmelzdiagrammen ermitteln; ihre Kontrolle geschieht durch Pyrometer, deren Benutzung in der Legierungsschmelzerei unbedingt notwendig ist. Wie bereits erwähnt, werden häufig Vorlegierungen angewandt. Soll z. B. Zink mit einigen Prozent Kupfer legiert werden, so würde die Lösung des reinen Kupfers im Zinkbade entweder eine sehr hohe Erhitzung oder eine sehr lange Zeit beanspruchen. In diesem Fall stellt man daher auf Vorrat eine Legierung her aus Zink mit beispielsweise 25% Kupfer, die bei einer Temperatur von etwa 750° schmilzt und zur Herstellung einer Fertiglegierung mit 5% Kupfer mit der 4fachen Menge Reinzink verschmolzen wird, das zur Aufnahme dieser leichter schmelzbaren Vorlegierung nur wenig oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt zu werden braucht

und auch nicht besonders lange bei dieser Temperatur gehalten werden muß. Es ergibt sich also nicht nur eine Ersparnis an Brennstoff, sondern es ist dem Zink auch viel weniger Gelegenheit zur Verflüchtigung bzw. zum Verbrennen gegeben.

Ein wiederholtes Umschmelzen wirkt auf viele Legierungen ungünstig dadurch ein, daß diese durch Aufnahme von Gasen, insbesondere von Sauerstoff, in ihren physikalischen Eigenschaften sehr leiden. Dem läßt sich dadurch entgegenarbeiten, daß man den Legierungen bei der Herstellung Zusätze gibt, die an sich nicht als Legierungsbildner in das Material eintreten, sondern lediglich als desoxydierende oder entgasende Mittel wirken. Trotzdem werden so behandelte Legierungen häufig gerade nach diesen Zusätzen benannt. So wird die Bronze (Legierung aus Kupfer und Zinn) fast immer beim Einschmelzen in modernen Gießereien mit etwas Phosphor in Form von Phosphorkupfer oder Phosphorzinn versetzt; der Phosphor bewirkt die Entstehung eines dichten, gasfreien, von Oxyden reinen Materials; er verschwindet aber aus der Legierung meist bis auf geringe Spuren. Die so behandelten Bronzen werden trotzdem Phosphorbronzen genannt.

Die Formgebung geschieht in der einfachsten Weise durch Guß entweder in Sandformen oder in Metallformen. Die Wahl des einen oder des andern richtet sich nach der Art der Legierung sowie auch nach der Art der zu gießenden Stücke. Metallformen bewirken eine schnellere Abkühlung als Sandformen, was häufig wegen der durch verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit zu erzielenden Unterschiede in den Eigenschaften der Legierungen von Bedeutung ist. Allgemeine Regeln lassen sich hier nicht aufstellen. Gußstücke komplizierter Form aus Legierungen mit starker Schwindung werden besser in Sandformen gegossen, da diese dem Schwinden weniger Widerstand entgegensetzen als Metallformen. Für den Massenguß kleinerer Teile sind dagegen oft Metallformen vorzuziehen. Vielfach hat sich hierfür in neuerer Zeit der Spritzguß eingeführt.

Weiterhin ist eine Formgebung möglich durch Walzen, u. zw. entweder bei gewöhnlicher Temperatur (kalt walzen) oder bei höherer Temperatur (warm walzen). Diese Art der Formgebung ermöglicht naturgemäß nur die Herstellung von Stangen, Platten oder Blechen, wobei die Stangen entweder runde oder polygone Form oder besondere Profile haben können. Grundsätzlich ist ein Warmwalzen wirtschaftlicher, da es ein schnelleres Arbeiten erlaubt; jedoch muß die Art des Walzens — ob warm oder kalt — der Legierung angepaßt werden, da die Legierungen sich in dieser Beziehung ganz verschieden verhalten. So ist ein Messing (Zink-Kupfer-Legierung) mit einem Kupfergehalt von unter 63% ausgezeichnet warm (rotglühend) walzbar; Messing mit merklich mehr als 63% Kupfer neigt dagegen bei einer Verarbeitung im warmen Zustande zum Bruch und wird daher meist kalt gewalzt. Beim Kaltwalzen werden die Legierungen (ebenso wie die reinen Metalle) mit jedem Stich härter und damit schwerer verarbeitbar; bei starken Querschnittsverminderungen müssen daher nach jedem einzelnen oder wenigstens nach einer bestimmten Anzahl von Stichen Zwischenglühungen eingeschaltet werden, die das Material wieder schmiegsam machen (Näheres über diese Beeinflussung des Materials s. weiter unten in diesem Abschnitt).

Die warm walzbaren Legierungen sind meist auch im warmen Zustande durch das Pressen oder Spritzen zu formen. Bei diesem von Dick erfundenen Verfahren wird das auf entsprechende Temperatur erhitzte Material in Form von Rundblöcken in einen Zylinder gebracht, der an seinem vorderen Ende durch eine Scheibe verschlossen ist, die eine Öffnung hat, während das andere Ende offen ist und einem hydraulisch angetriebenen Preßkolben den Eintritt gestattet. Der Kolben zwingt das Material durch die Öffnung in der Scheibe, die Matrize, auszutreten; man erhält also wie beim Walzvorgang eine Stange, deren Profil der Öffnung in der Matrize entspricht. Abb. 136 stellt den Vorgang in einer Skizze dar. Aus Abschnitten der so erhaltenen Stangen lassen sich dann in besonderen Pressen auch Form-

körper herstellen, indem man sie erhitzt und in entsprechende Gesenke schlägt. Diese Art der Formgebung hat besondere Bedeutung gewonnen für Messing (mit weniger als 63% Kupfer, meist 57–60% Kupfer) und gewisse, vom Messing abgeleitete Speziallegierungen (s. unter Messing).

Eine weitere Verarbeitung der durch Walzen oder Pressen vorbearbeiteten Legierungen kann wie bei den reinen Metallen geschehen durch Ausziehen zu Draht, Stanzen und Pressen von Blechen, soweit die Natur der Legierung dies zuläßt.

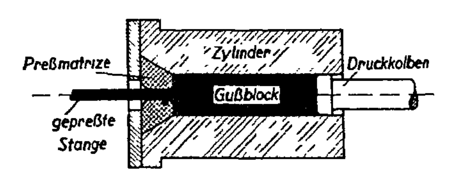


Abb. 136.
Schematische Darstellung des Preßvorgangs bei warm reckbaren Metallen.

Die oben charakterisierte Verarbeitung durch Walzen oder Pressen dient aber nicht allein zur Formgebung der Legierungen, es tritt durch sie auch eine Veränderung der Eigenschaften, insbesondere der Festigkeitseigenschaften der Legierungen ein, die entweder unerwünscht oder neben der Formgebung erwünscht oder abgesehen von der Formgebung auch Selbstzweck der Verarbeitung sein kann.

Beim Kaltwalzen tritt, wie bereits angedeutet, eine Härtung des Metalls ein. Abb. 137 zeigt (nach GRARD), wie beispielsweise in einem Messing mit 67% Kupfer durch ein immer zunehmendes Kaltwalzen, also eine immer stärkere Querschnittsverminderung, Festigkeit und Streckgrenze zunehmen, während die Dehnung, also die Zähigkeit, immer mehr abnimmt. Diese Änderung der Eigenschaften ist gebunden an eine Änderung der Struktur; die in der unbehandelten Legierung polygonalen oder rundlichen Krystalle werden beim Kaltwalzen in die Länge gereckt; sie sind in diesem Zustande weniger deutlich durch eine Ätzung kenntlich zu machen. Durch

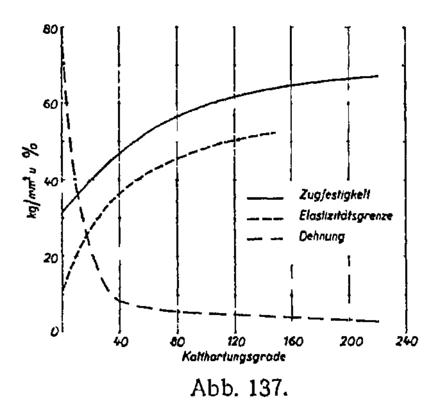


Abb. 137.
Änderung der Festigkeitseigenschaften von Messing bei Kaltreckung nach GRARD.

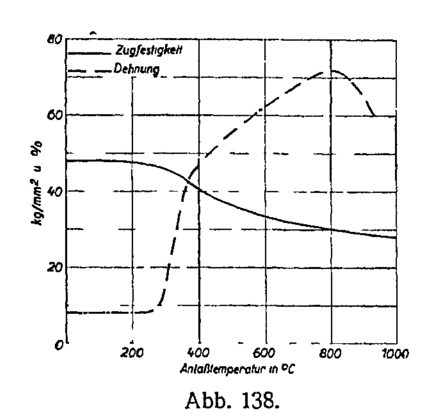


Abb. 138.
Änderung der Festigkeitseigenschaften im kaltgereckten Messing beim Erhitzen nach GRARD.

ein Kaltwalzen hat man es also in der Hand, in einer Legierung Festigkeiten zu entwickeln, die im gegossenen Zustande nicht erreicht werden können, allerdings unter Einbuße an Dehnung. Wird eine derartig kalt gereckte Legierung dann erhitzt, so tritt von einer gewissen, im wesentlichen von der Art der Legierung abhängigen Temperatur ab wieder ein Abfall der Festigkeit, Streckgrenze und Härte ein unter gleichzeitigem Wiederanwachsen der Dehnung. Auch diese Änderung macht sich im Gefüge erkennbar, u. zw. dadurch, daß die langgereckten großen Krystalle sich zerteilen in viele rundliche oder polygonale, bei Ätzung wieder deutlich erkennbare kleinere Krystalle, die bei einem weiteren Erhitzen an Größe zunehmen. Der Verlauf der Eigenschaften bei der Erhitzung eines kalt gewalzten Messings ist auch durch ein Kurvenbild (Abb. 138 nach GRARD) verdeutlicht. Bemerkenswert ist

hierbei, daß durch ein Kaltwalzen mit anschließendem Erhitzen (Anlassen) auf entsprechend gewählte Temperaturen für Festigkeit und Dehnung gleichzeitig so hohe Werte erzielt werden können, wie sie in dieser Zusammenfassung beim Gußmaterial nicht zu erreichen sind. Eine richtig gewählte Reck- und Wärmebehandlung stellt unter Umständen also eine Vergütung einer Legierung dar.

Bei den warm zu walzenden oder zu pressenden Legierungen liegen die Verhältnisse etwas weniger übersichtlich; man kann hier gewissermaßen von einer gleichzeigen Reck- und Wärmebehandlung sprechen, wie dies die Änderungen der physikalischen Eigenschaften auch erkennen lassen. Im allgemeinen wird nämlich durch ein Warmwalzen oder -presssen bei richtiger Temperatur und unter sonst zweckmäßigen Verhältnissen ebenfalls eine gleichzeitige Verbesserung von Festigkeit und Dehnung erreicht. So hat ein Messing mit etwa 58% Kupfer im roh gegossenen Zustande eine Festigkeit von 30—35 kg/mm^2 bei 10—20% Dehnung, nach einem Pressen zu Stangen betragen die entsprechenden Werte bis 50 kg/mm^2 und bis 30%.

Der durch ein Stangen- und anschließendes Formpressen hergestellte Körper hat daher gegenüber dem Gußkörper in den meisten Fällen den Vorzug besserer physikalischer Eigenschaften.

IV. Einteilung und Benennung der Legierungen.

Die Einteilung der Legierungen erfolgt zweckmäßig in Gruppen nach den die Hauptmenge ausmachenden Einzelmetallen. Als die wichtigsten Legierungsbildner für die Technik müssen neben dem an anderer Stelle umfassend für sich behandelten Eisen (s. Bd. **IV**, 137) genannt werden: Kupfer, Aluminium, Magnesium, Nickel, Zinn, Blei, Quecksilber und die Edelmetalle; die übrigen Metalle haben eine Bedeutung nur als Zusätze oder, wenn sie die Hauptmenge doch ausmachen, eine solche für ganz bestimmte Zwecke. Berücksichtigt man bei den Hauptmetallen auch noch besonders die Zusatzmetalle, die vorzugsweise Wichtigkeit haben, so ergeben sich folgende Gruppen:

1. Legierungen des Kupfers: *a)* mit Zinn (Bronzen, Rotguß), *b)* mit Zink (Tombak, Messing, Gelbguß, Hartlote), *c)* mit sonstigen Metallen (Nickel, Aluminium, Mangan).
2. Legierungen des Aluminiums und des Magnesiums (Leichtmetall-Legierungen).
3. Legierungen des Bleies und des Zinns untereinander und mit anderen Metallen (Weißlagermetalle, Weichlote, Letternmetalle).
4. Legierungen des Nickels.
5. Legierungen des Quecksilbers (Amalgame).
6. Legierungen sonstiger unedler Metalle (insbesondere des Zinks, des Wismuts, des Cadmiums).
7. Edelmetallegierungen.

Die Benennung der Legierungen geschieht leider sehr wenig einheitlich. Die bereits länger in der Technik bekannten und zur Verwendung kommenden Legierungen haben zum großen Teil besondere Namen erhalten (Bronze, Messing, Weißmetall u. s. w.). Leider haben diese Bezeichnungen ihre Eindeutigkeit zum großen Teil eingebüßt, da besonders in den letzten Jahren Legierungen sich eingeführt haben, die ebenfalls von ihren Erfindern oder Verkäufern mit derartigen althergebrachten Namen bezeichnet worden sind, während sie in der Zusammensetzung stark von diesen alten eigentlichen Trägern des Namens abweichen, ja häufig sogar überhaupt keine Beziehung zu ihnen haben. So sind unter Bronzen im eigentlichen Sinne zu verstehen Legierungen mit Kupfer als Grundmetall und einem Zusatz von Zinn, die außerdem höchstens noch kleine Mengen anderer Metalle, z. B. Zink oder Blei, enthalten sollten. Aber es werden z. B. Legierungen aus Kupfer mit Aluminium, also ohne jeden Zinngehalt, als Aluminiumbronzen bezeichnet, eine Namensübertragung, die noch als zulässig zu betrachten ist; ferner werden bestimmte Legierungen auf der

Grundlage Kupfer-Zink, also Abkömmlinge des Messings, die noch gewisse veredelnde Zusätze erhalten haben, als „Spezialbronzen“ oder Bronzen mit einem vorgesetzten Phantasienamen bezeichnet; in neuester Zeit hat man sogar Legierungen mit Zink als Grundmetall, die z. B. als Ersatzmetalle während des Krieges auf den Markt gebracht wurden, in völlig unberechtigter und direkt irreführender Weise als „Bronzen“ benannt.

Als zweckmäßig wird empfohlen, bei den Legierungen immer die darin enthaltenen Metalle anzugeben. Hierbei empfiehlt es sich, so zu verfahren, daß das die Hauptmenge ausmachende Metall an letzter, das in geringster Menge vorhandene an erster Stelle genannt wird. So wäre also eine Legierung aus 60% Kupfer, 37% Zink und 3% Aluminium als Aluminium-Zink-Kupfer-Legierung, eine solche aus 90% Aluminium, 9% Zink und 1% Kupfer als Kupfer-Zink-Aluminium-Legierung zu bezeichnen. Der Deutsche Normenausschuss hat sich in seinem Fachnormenausschuß für Nichteisenmetalle auch der klaren Benennung der Legierungen, die technische Verwendung finden, mit Erfolg angenommen.

Aus England und Amerika stammen Bestrebungen, an Stelle der ganzen Metallnamen in diesen Bezeichnungen Abkürzungen der lateinischen Namen zu setzen, wonach die erste der beiden obengenannten Legierungen zu bezeichnen wäre als „Alzinkcupror“.

V. Systematik der Legierungen.

Auf Grund der im vorhergehenden Abschnitt gegebenen Einteilung der Legierungen sollen nachstehend die einzelnen technisch wichtigen Legierungsgruppen kurz besprochen werden, wobei wegen der technischen Verwendung und weiterer Einzelheiten auf die betreffenden Spezialkapitel verwiesen werden muß.

1. Legierungen des Kupfers.

Kupfer vereinigt sich leicht und unter Bildung homogener Legierungen mit den meisten Metallen; von technischer Bedeutung sind seine Legierungen mit Zinn, Zink, Nickel, Aluminium, Mangan, mit denen es — zum mindesten bis zu einem gewissen Gehalt an diesen Zusatzmetallen — homogene Mischkrystalle bildet. Beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande liegt vor bei Kupfer und Eisen sowie bei Kupfer und Blei; beide Zusätze kommen jedoch für technische Zwecke nicht in Betracht.

a) Legierungen des Kupfers mit Zinn. Das Schmelzdiagramm der Zinn-Kupfer-Legierungen gibt Abb. 139 wieder. Bis rund 14% Zinn bestehen die Legierungen aus homogenen α-Mischkrystallen. Bei höheren Zinngehalten treten neben diesen noch verschiedene andere Krystallarten auf, deren Ausbildung

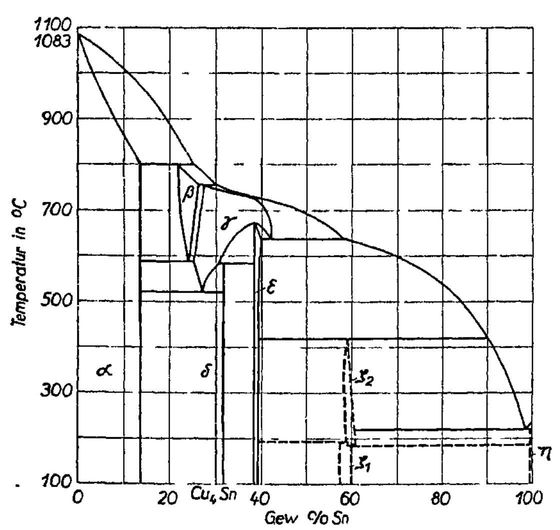


Abb. 139. Zustandsdiagramm der Zinn-Kupfer-Legierungen.

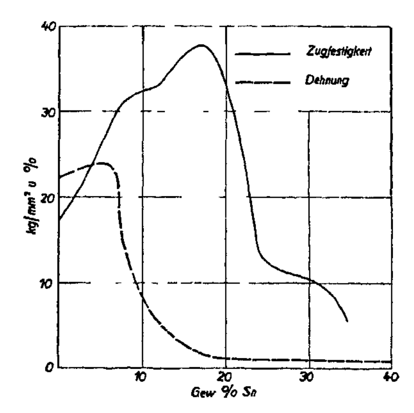


Abb. 140. Zugfestigkeit und Dehnung der Zinn-Kupfer-Legierungen.

auch abhängig ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Krystallart δ entspricht dabei der chemischen Verbindung Cu_4Sn. In mechanischer Hinsicht übt der Zusatz von Zinn zum Kupfer auf dieses eine stark härtende Wirkung aus. Entsprechend nimmt auch die Festigkeit durch den Zinnzusatz bis zu einer Grenze von 18—20% Zinn zu; von da ab tritt ein starker Abfall ein. Die Dehnung des Kupfers wird durch einen Zinnzusatz zunächst erhöht; bei etwa 6% wird ein Maximum erreicht, es tritt dann ein schneller Abfall ein; bei 20% ist die Dehnung bereits praktisch gleich Null. Abb. 140 gibt den Verlauf von Zugfestigkeit und Dehnung graphisch wieder (nach SHEPHERD und UPTON). Entsprechend dieser Härtung und Verfestigung wächst auch der Widerstand gegen Deformation, also die Schwierigkeit der Reckbarkeit. Die Legierungen mit bis zu 6% Zinn sind warm und kalt reckbar (walzbar); bei höheren Gehalten ist nur ein Schmieden im warmen Zustande möglich; jedoch werden Legierungen mit mehr als 8% Zinn kaum durch Schmieden verarbeitet. Oberhalb 25% Zinn sind die Legierungen spröde. Durch ein Erhitzen mit nachfolgender schneller Abkühlung werden die Zinn-Kupfer-Legierungen mittlerer Zinngehalte weicher; durch eine Kaltreckung lassen sich Festigkeiten bis zu 100 kg/mm^2 erzielen (in Legierungen mit etwa 10% Zinn).

Die Farbe des Kupfers wird durch den Zinnzusatz verhältnismäßig stark beeinflußt, wie aus folgender Tafel hervorgeht.

Zinn	Farbe	Zinn	Farbe
1%	blaßrot	20%	blaß rotgelb
5%	rosenrot	25%	blaulichrot
10%	rötlichgelb	30%	grau
15%	gelb		

In chemischer Beziehung sind die Zinn-Kupfer-Legierungen recht widerstandsfähig; unter dem Einfluß der Atmosphäre überziehen sich die Legierungen mit etwa 10% Zinn mit einer schönen, grün gefärbten Schicht von basischen Kupfersalzen (Patina). Die technische Verwendung der Zinn-Kupfer-Legierungen ist unter dem Namen Bronzen (Bd. II, 700) oder Rotguß (s. d.) recht vielseitig. Für praktische Zwecke werden sehr häufig auch Legierungen auf der Grundlage Zinn-Kupfer verwendet, denen noch andere Metalle zugesetzt worden sind.

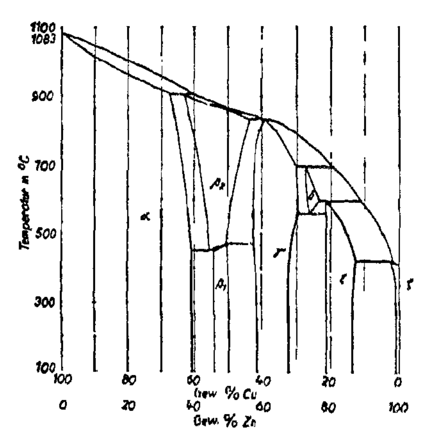


Abb. 141. Zustandsdiagramm der Zink-Kupfer-Legierungen.

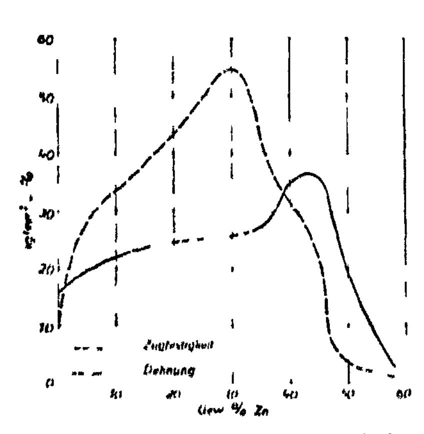


Abb. 142. Zugfestigkeit und Dehnung der Zink-Kupfer-Legierungen (gegossen).

b) Legierungen des Kupfers mit Zink. Das Schmelzdiagramm der Zink-Kupfer-Legierungen ist in Abb. 141 dargestellt. Bis 38% Zink bestehen homogene α-Mischkrystalle; bei höheren Zinkgehalten folgt ein Zweiphasengebiet (α + β) und dann ein Gebiet reiner β-Krystalle, das bis etwa 50% Zink reicht. Hier liegt auch ungefähr die Grenze der technischen Verwertbarkeit der Zink-Kupfer-Legierungen.

Diese Legierungen umfassen die in der Technik als Messing, Tombak, Gelbguß und Hartlote bezeichneten Werkstoffe (s. unter Messing).

Zink	Farbe	Zink	Farbe	Zink	Farbe
0 – 3%	rot	37 – 45%	rötlichgelb mit gelbem Ton	45 – 57%	rötlichgelb
3 – 10%	gelbrot			57 – 60%	gelblichrot
10 – 37%	gelb			60 – 70%	weiß

Zink wirkt härtend und verfestigend auf Kupfer, aber in geringerem Grade als Zinn; Messing wird erst spröde bei Zinkgehalten, die die Grenze von 45% überschreiten. Der Verlauf von Festigkeit und Dehnung mit steigendem Zinkgehalt geht aus Abb. 142 hervor. Danach steigt die Festigkeit innerhalb des Gebietes der einheitlichen Mischkrystalle (bis 38% Zink) langsam und gleichmäßig an, um dann schnell zu einem Maximum bei etwa 45% Zink emporzugehen. Die Dehnung steigt bis zu einem Gehalt von 30% Zink ebenfalls an, um dann schnell zu fallen. Die Legierungen mit bis zu 38% Zink sind bei gewöhnlicher Temperatur gut reckbar, die mit höherem Zinkgehalt sind nur in Rotglut schmiedbar (Einfluß der zweiten Art von Mischkrystallen).

Gegen chemische Einflüsse sind die Legierungen mit weniger als 38% Zink verhältnismäßig beständig; bei höheren Zinkgehalten kann leicht ein Herauslaugen des Zinks eintreten. Über die Verarbeitung und technische Verwendung der Zink-Kupfer-Legierungen s. unter Messing. Die warm schmiedbaren Sorten der Zink-Kupfer-Legierungen, also die mit mehr als 38% Zink, werden oft noch mit anderen Zusatzmetallen legiert; Näheres s. unter Messing.

c) Legierungen des Kupfers mit anderen Metallen. Bei den Aluminium-Kupfer-Legierungen sind von praktischer Bedeutung nur die mit bis zu etwas über 10% Aluminium. Bis zu diesem Gehalt bestehen die Legierungen, die in der Technik als Aluminiumbronzen bezeichnet werden, aus einheitlichen Mischkrystallen; von 10—16% Aluminium tritt neben diesen noch eine zweite Krystallart auf. Erhitzt man Legierungen aus diesem letzteren Bereich auf Temperaturen oberhalb 500°, so tritt in immer stärkerem Maße eine neue Krystallart auf, die sich durch ein Abschrecken fixieren läßt und in Legierungen mit etwa 12% Aluminium eine kräftige Härtung hervorzubringen imstande ist.

Die Aluminiumbronzen zeigen zum Teil sehr schöne goldähnliche Farbe; bei 5% Aluminium sind sie rötlich, bei 10% rein goldgelb; unter dem Einfluß von Witterungseinflüssen wird die Farbe jedoch bald unansehnlich.

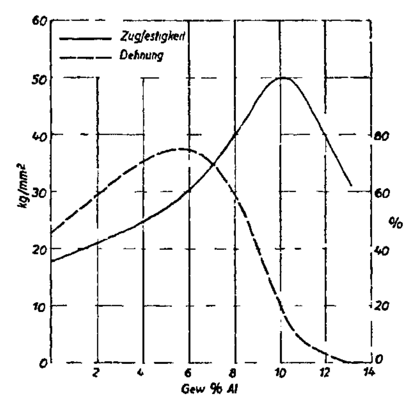


Abb. 143. Zugfestigkeit und Dehnung der Aluminium-Kupfer-Legierungen (Sandguß)

Die härtende und verfestigende Wirkung des Aluminiums auf das Kupfer ist noch stärker als die des Zinns; dabei zeigen die Aluminiumbronzen bis zu einem Gehalt von 10% noch recht gute Dehnungen; bei geringerem Gehalt werden in den Aluminium-Kupfer-Legierungen sehr hohe Dehnungen erreicht. Abb. 143 gibt den Verlauf von Zugfestigkeit und Dehnung (nach CARPENTER und EDWARDS) wieder. Die Legierungen mit über 10% Aluminium sind spröde und für technische Zwecke nicht verwendbar. Der Korrosionswiderstand der Aluminium-Kupfer-Legierungen innerhalb der in Frage stehenden Grenzen ist recht gut; er entspricht etwa dem der Zinnbronzen.

Vielfach sind auch ternäre Legierungen auf der Grundlage Aluminium-Kupfer als Verbesserungen der einfachen Aluminiumbronze vorgeschlagen worden; so soll ein Zusatz von 1% Mangan oder auch von Nickel recht günstig auf die Festigkeitseigenschaften wirken.

Die Legierungen des Kupfers mit Mangan werden als Manganbronzen bezeichnet und mit Gehalten bis zu etwa 15% Mangan praktisch verwendet. Die Farbe geht mit steigendem Mangangehalt schnell (bei etwa 10%) in Grau über. Besondere Vorteile haben die Manganbronzen insofern, als das Mangan im Schmelzfluß desoxydierend wirkt und die Legierungen auch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen noch gute Festigkeitseigenschaften bewahren.

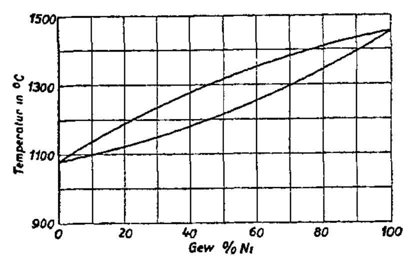


Abb. 144 Zustandsdiagramm der Nickel Kupfer-Legierungen

Mit Nickel bildet Kupfer eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen (vgl. Abb. 144). Die Nickel-Kupfer-Legierungen nehmen in ihren Eigenschaften, besonders in der Farbe, bereits bei verhältnismäßig geringen Nickelgehalten den Charakter von Nickellegierungen an und werden daher in der Technik zu diesen gerechnet. Näheres s. daher unter Nickellegierungen.

Von Legierungen des Kupfers mit noch anderen Metallen haben nur noch einige bestimmte Mischungsverhältnisse eine begrenzte Bedeutung; von ihrer Besprechung an dieser Stelle kann daher abgesehen werden.

2. Legierungen des Aluminiums und des Magnesiums.

Die technisch wichtigste Eigenschaft des Aluminiums ist sein geringes *spez. Gew.*; seine geringe Festigkeit schränkt aber seine Brauchbarkeit stark ein; durch Zusatz geringer Mengen anderer Metalle läßt sich die Festigkeit stark steigern, ohne daß das *spez. Gew.* sich praktisch bedeutsam erhöhte. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem noch leichteren Magnesium. Als Zusatzmetalle zum Aluminium haben in erster Linie Bedeutung Kupfer, Zink, Magnesium, im weiteren Sinne Eisen, Nickel, Mangan und Zinn.

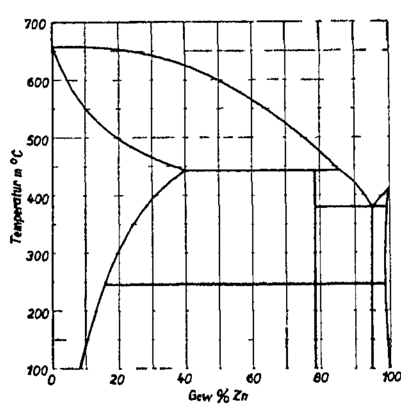


Abb 145
Zustandsdiagramm der Aluminium-Zink-Legierungen.

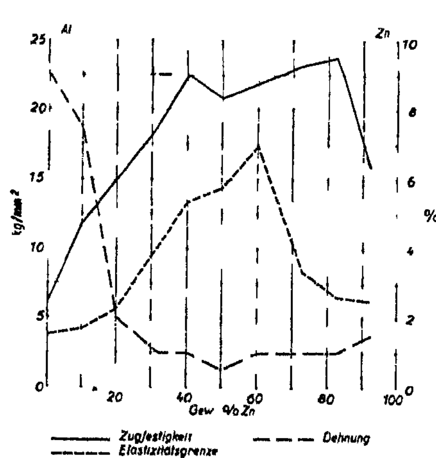


Abb 146 Festigkeitseigenschaften der Aluminium-Zink-Legierungen.

Das Zustandsdiagramm der Aluminium-Zink-Legierungen gibt Abb. 145 wieder (nach Bauer und Vogel). Der Verlauf der Festigkeitseigenschaften geht aus Abb. 146 hervor (nach Portevin). Darnach tritt durch den Zinkzusatz, etwa proportional der Menge des Zusatzes, eine Verfestigung ein, die bei rund 40% ihr Maximum erreicht; die Dehnung fällt entsprechend zunächst bis 10% Zink langsam, dann recht schnell. Die Zink-Aluminium-Legierungen sind bis zu einem Gehalt von etwa 15% Zink kalt und warm walzbar sowie auch auf der Strangpresse preßbar. Für technische Zwecke kommen in Betracht meist nur Legierungen mit einem Zink-

gehalt von 10—15%, die häufig noch Zusätze anderer Metalle, z. B. Kupfer oder Magnesium, in geringen Mengen enthalten.

Zusätze von Kupfer zum Aluminium gehen im allgemeinen nicht über die Grenze von rund 5% hinaus. Bei höheren Temperaturen ist Kupfer bis zu dieser Menge im Aluminium löslich; mit fallender Temperatur nimmt die Lösungsfähigkeit des Aluminiums für Kupfer jedoch ab, so daß bei Raumtemperatur weniger als 1% Kupfer in Lösung bleibt (Abb. 147, Linie *A B*). Kupfer wirkt kräftig härtend auf Aluminium

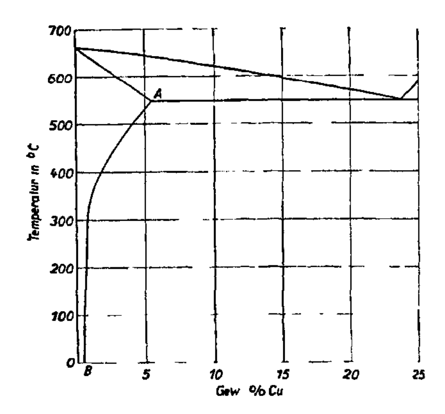


Abb. 147. Teildiagramm der Aluminium-Kupfer-Legierungen.

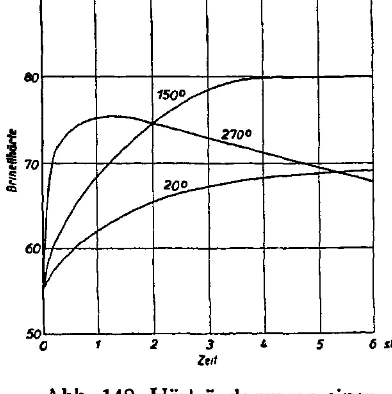


Abb. 148. Härteänderungen einer Aluminiumlegierung mit 5% *Cu* beim Lagern bei 3 Temperaturen (FRÄNKEL).

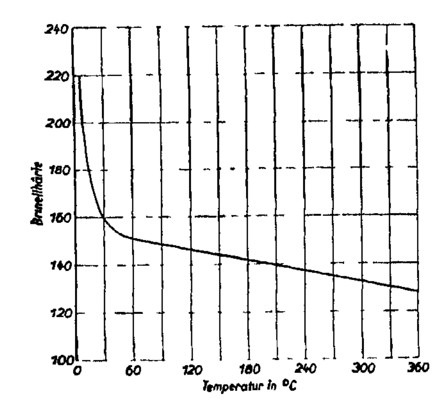


Abb. 149. Abhängigkeit der Höchsthärte von der Temperatur beim Vergüten von Lautal (MEISSNER)

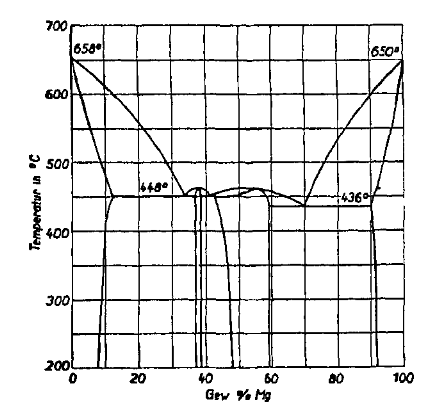


Abb. 150. Zustandsdiagramm der Magnesium-Aluminium-Legierungen.

ein, bis zu einem Gehalt von etwa 4% ist das Material aber noch gut walzbar Reine Kupfer-Aluminium-Legierungen werden technisch kaum verwendet; jedoch enthält die wichtige Legierung Duralumin (s. Bd. I, 261) als wichtigsten Bestandteil (bis zu 5%) Kupfer.

An der Aluminiumlegierung Duralumin wurde von A. WILM die Beobachtung gemacht, daß nach einem Abschrecken von etwa 500° beim Lagern bei Raumtemperatur die Härte mit der Zeit zunimmt. Diese zumeist mit Vergütung oder Veredelung bezeichnete Hätesteigerung hat sich als eine weit verbreitete Erscheinung herausgestellt, die keineswegs auf Aluminium-Legierungen beschränkt ist; sie tritt an solchen Legierungen auf, bei denen man durch Abschrecken von hoher Temperatur einen übersättigten Zustand herstellen kann, der bei einer niedrigen Temperatur dann aufgehoben wird. Diese Erscheinung soll an dem einfachen Fall der aluminiumreichen Kupfer-Aluminiumlegierungen, deren Zustandsdiagramm Abb. 147 zeigt, näher erläutert werden. Eine Legierung mit 5% Kupfer gelangt durch Erwärmen auf etwa 520° in das Gebiet des homogenen Kupfer-Aluminium-Mischkrystalls. Schreckt man sie von dieser Temperatur ab, so bleibt das Kupfer in Lösung, es scheidet sich aber allmählich bei nachfolgendem Lagern aus, da bei Raumtemperatur nur etwa 0,5% Kupfer

im Aluminium löslich sind. Dieser Ausscheidungsvorgang ist mit einer Härtesteigerung verknüpft. Abb. 148 zeigt die Härteänderungen beim Lagern der Legierungen bei drei verschiedenen Temperaturen. Es wird angenommen, daß die Ausscheidung in sehr feiner Verteilung erfolgt, wodurch eine Härtesteigerung bewirkt wird. Bei einem etwaigen weiterfolgenden Zusammenballen der Teilchen sinkt die Härte dann ab. Die maximal erreichbare Härte ist somit eine Funktion der Lagertemperatur und wird in Abb. 149 für die technische Legierung Lautal mit etwa 4% Kupfer und 2% Silicium wiedergegeben. Neben der Änderung der Festigkeit und Härte beobachtet man auch Änderungen fast aller anderen physikalischen Eigenschaften, die zuweilen recht verwickelt und noch nicht genügend aufgeklärt sind. Die wichtigste veredelbare Aluminiumlegierung ist Duralumin und war auch lange Zeit die einzige. Daneben werden in neuerer Zeit ähnliche Legierungen, Lautal, Skleron, Aeron, Construktal u. s. w., hergestellt. Ferner sind in ihrer Art ganz ähnliche Veredelungseffekte festgestellt worden an vielen anderen Legierungen, z. B. Beryllium-Legierungen (s. Bd. **II**, 301), an mit Kupfer legiertem Stahl u. a.

Das Zustandsdiagramm der Magnesium-Aluminium-Legierungen zeigt Abb. 150. Auch Magnesium wirkt stark härtend auf Aluminium ein; bei mehr als 8% wird das Material schon so spröde, daß es durch Walzen nicht mehr zu verarbeiten ist. In der Praxis haben Magnesium-Aluminium-Legierungen unter dem Namen Magnalium (s. d.) eine gewisse Bedeutung erlangt.

Mit Eisen, Nickel und Mangan bildet Aluminium je eine chemische Verbindung $FeAl_3$ bzw. $NiAl_3$ bzw. $MnAl_3$; der wesentliche Einfluß kleiner Mengen dieser Zusatzmetalle besteht darin, daß sie die Schwindung und damit die Lunkerung beim Guß herabsetzen.

Mit Zinn bildet Aluminium ein Eutektikum, das dicht beim reinen Zinn liegt; innerhalb der für technische Zwecke in Betracht kommenden Grenze bis zu etwa 6% Zinn liegen also Aluminiumkrystalle mit einer geringen Menge Eutektikum vor. Zinn härtet kaum in diesen Legierungen; dagegen wirkt es sehr auf eine gute Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen hin, weshalb der Zinnzusatz in Frage kommt für Massengußstücke, die einer Bearbeitung auf der Drekbank u. s. w. unterworfen werden müssen; meist wird dem Material dann gleichzeitig ein Kupferzusatz zum Zwecke der Verfestigung gegeben.

Zusätze einiger seltener Metalle, Cer, Molybdän und Zirkon, in Mengen von 0,5 bis zu 1%, sowie vor allem ein Zusatz von 0,2–2% Antimon sollen den Korrosionswiderstand des Aluminiums, insbesondere auch gegen Seewasser, sehr günstig beeinflussen. Außer dem bereits erwähnten Magnalium sind von den Legierungen des Magnesiums technisch bedeutsam die als Elektronmetall bezeichneten (s. Bd. **IV**, 400).

3. Legierungen des Bleies und des Zinns untereinander und mit anderen Metallen.

Die technisch zur Verwendung kommenden Legierungen mit Blei oder Zinn als Grundmetall zeigen in den meisten Fällen ein Erstarrungsdiagramm mit Eutektikum, wie es auch bei den Legierungen des Bleies mit Zinn selbst vorliegt. Sowohl Zinn wie Blei werden zum technischen Gebrauch legiert, meist um diese weichen Metalle mechanisch widerstandsfähiger zu machen. Als solche härtenden Zusätze kommen in Betracht für Zinn: Blei, Antimon, Kupfer, seltener auch Zink; zur Härtung von Blei werden gebraucht: Zinn, Antimon, seltener Arsen und Kupfer. Im Kriege erlangten eine gewisse Bedeutung auch die Legierungen aus Blei mit Magnesium, Natrium, Calcium und Barium, die eine sehr stark härtende Wirkung auf Blei ausüben; einige dieser Legierungen haben sich auch in der Nachkriegszeit gehalten (s. Bleilegierungen, Bd. **II**, 515).

Zinn und Blei bilden miteinander ein Eutektikum bei einer Zusammensetzung von 64% Zinn und 36% Blei; es schmilzt bei 181⁰ (vgl. Abb. 151). Die durch den Bleizusatz im Zinn erzielte Härtesteigerung ist ziemlich beschränkt. Die Blei-Zinn-Legierungen neigen sehr zum Seigern. Für viele Zwecke ist ihre Verwendung nicht am Platze wegen der Giftigkeit des Bleies; Gegenstände, die mit Speisen oder Getränken in Berührung kommen, dürfen in Deutschland aus Blei-Zinn-

Legierungen nur dann hergestellt werden bzw. dürfen mit Blei-Zinn-Loten nur dann gelötet werden, wenn die Legierungen nicht über 10% Blei enthalten.

Eine kräftigere Härtesteigerung läßt sich im Zinn erzielen durch Zusatz von Antimon. Bis zu einer Menge von 8% nimmt Zinn das Antimon als Mischkrystall auf; das Schmelzdiagramm ist in Abb. 152 dargestellt. Legierungen, bei denen der

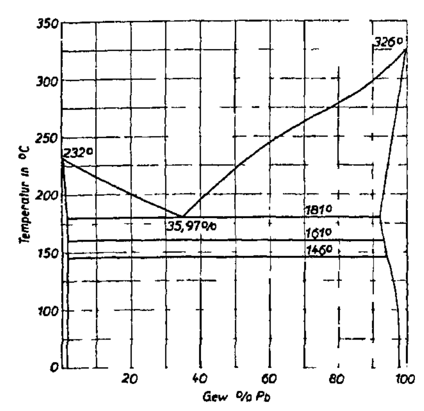


Abb. 151. Zustandsdiagramm der Blei-Zinn-Legierungen.

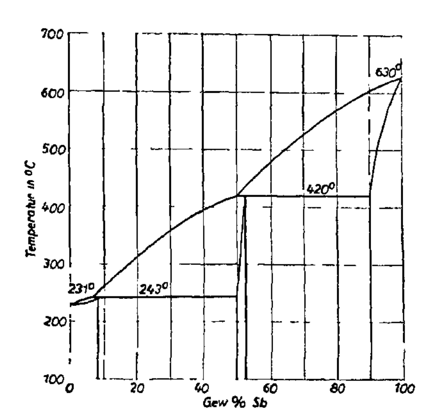


Abb. 152. Zustandsdiagramm der Antimon-Zinn-Legierungen.

Antimongehalt innerhalb oder doch nur wenig oberhalb der Grenze für die Mischkrystallbildung liegt, sind gut zu walzen und in der Form von Blech leicht durch Prägen, Drücken u. s. w. zu verarbeiten; sie haben meist noch einen kleinen Gehalt (höchstens 3%) an Kupfer und werden als Britanniametall (s. d. Bd. II, 667) in den Handel gebracht. Die Vorzüge dieser Legierung, die sie zu vielen Gebrauchsgegenständen geeignet gemacht haben, sind die gute Verarbeitbarkeit, die angenehme weiße Farbe und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse; dem reinen Zinn gegenüber, mit dem sie diese Eigenschaften gemeinsam haben, haben sie noch den Vorteil einer größeren Härte und daher besseren mechanischen Widerstandsfähigkeit.

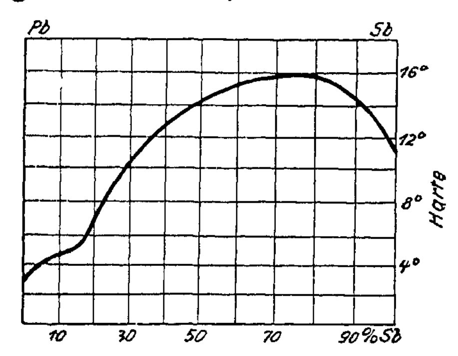


Abb 153. SHORE-Harte der Antimon-Blei-Legierungen.

Für Gußstücke aus Britanniametall, die nicht durch Walzen u. s. w. verarbeitet werden sollen, können höhere Gehalte an Antimon als 10% und höhere Gehalte an Kupfer genommen werden; diese Legierungen führen dann aber bereits über zu der zweiten Gruppe der Antimon-Zinn-Legierungen, den Weißmetallen oder Weißlagermetallen (s. Lagermetalle, Bd. VII, 266).

Zur Härtung des Bleies dient — abgesehen vom Zinn — vorzugsweise Antimon. Das Schmelzdiagramm dieser beiden Metalle ist in Abb. 124 dargestellt; sie bilden miteinander ein bei 260° schmelzendes Eutektikum aus 87% Blei und 13% Antimon. Das mit Antimon gehärtete Blei ist die am meisten vorkommende Form des als Hartblei bezeichneten legierten Bleies. Bei einem Gehalt von mehr als 25% Antimon werden die Legierungen spröde. Soll daher eine höhere Härte erzielt werden, als durch diese Antimonmenge erreicht wird, aber die Sprödigkeit vermieden werden, so werden außer etwa 20% Antimon noch bis zu 20% Zinn, in manchen Fällen auch bis zu 10% Kupfer zugesetzt. Den Verlauf der (SHORE-) Härte in den Antimon-Blei-Legierungen stellt Abb. 153 dar. Verwendung finden die Antimon-Blei-Legierungen als billigere Lagermetalle (s. Bd. VII, 266) sowie als Schrift- und Letternmetall (s. Bd. VII, 306).

Mit Arsen bildet Blei ein Eutektikum; praktisch in Betracht kommen nur Zusätze an Arsen bis zu etwa 0,4% für die Verwendung des Bleies zu Flintenschrot (s. Bleilegierungen Bd. **II**, 515).

4. Legierungen des Nickels.

Von den Legierungen des Nickels haben eine wesentliche technische Bedeutung nur erlangt die mit Kupfer; hierbei ist zu bemerken, daß in diesen Legierungen das Nickel meist nicht die Hauptmenge ausmacht; da es aber, bereits in geringen Mengen dem Kupfer zugefügt, diesem eine weiße Farbe verleiht und somit diese Legierungen äußerlich dem Nickel ähnlicher macht als dem Kupfer, so werden sie doch gewöhnlich als Nickellegierungen bezeichnet. Wie schon erwähnt, bildet Nickel mit dem Kupfer eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen (s. Abb. 144). Bereits bei 12% Nickelgehalt ist die Farbe der Legierung weiß. Wie bei Mischkrystallen normal, sind die Legierungen aus Nickel und Kupfer härter als die reinen Ausgangsmetalle. Technische Bedeutung haben Legierungen mit 25% Nickel als Material für Nickelmünzen in den verschiedensten Staaten, ferner ein Material aus 20% Nickel und 80% Kupfer als Plattierungsmaterial für Flußeisen (z. B. für Geschoßnäpfchen) sowie die als Konstantan bezeichnete Legierung aus 40% Nickel und 60% Kupfer, die wegen ihres hohen elektrischen Widerstandes und geringen Temperaturkoeffizienten (ähnlich wie Manganin) Verwendung findet als Widerstandsdraht für elektrische Meßapparate und auch zum Bau von Thermoelementen.

Eine große praktische Bedeutung haben ternäre Legierungen aus Nickel, Kupfer und Zink erlangt, deren Zusammensetzung etwa innerhalb folgender Grenzen liegen: 12–26% Nickel, 50–66% Kupfer, 20–40% Zink. Diese Legierungen werden als Neusilber bezeichnet (s. d.); sie bestehen meist aus ternären Mischkrystallen; eine genaue Untersuchung des Diagramms führte TAFEL durch (*Metallurgie* **1908**, 343). Das Material wird wegen seiner schönen silberähnlichen Farbe zu Geräten aller Art und kunstgewerblichen Artikeln verarbeitet und kommt außer als Neusilber unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel.

Eine Nickellegierung mit auch ziffernmäßig vorherrschendem Nickelgehalt ist das Monelmetall (s. d.).

Legierungen des Nickels mit Chrom zeichnen sich durch eine sehr hohe chemische Beständigkeit aus und werden daher als säurebeständige und hitzebeständige Legierungen verwendet (s. Bd. **VII**, 300, 303); wichtig ist auch der hohe elektrische Widerstand solcher Legierungen.

5. Legierungen des Quecksilbers.

Von den Legierungen des Quecksilbers sind technisch wichtig die mit Blei, Zinn, Silber, Kupfer, Cadmium, Wismut, Natrium und Kalium. Sie bilden meist Erstarrungsdiagramme mit Eutektikum und werden, soweit ihr Quecksilbergehalt so hoch ist, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur schon zu schmelzen oder zu erweichen beginnen, als Amalgame bezeichnet. Näheres s. unter Quecksilberlegierungen.

6. Legierungen sonstiger unedler Metalle.

Das im reinen Zustande brüchige und wenig feste Zink wird durch Zusätze von Kupfer, Aluminium oder auch von Zinn verfestigt und ist in Form dieser Legierungen im Kriege vielfach als Ersatz für Messing und andere hochkupferhaltige Legierungen gebraucht worden. Eine systematische Zusammenstellung über die Aluminium-Kupfer-Zink-Legierungen geben SCHULZ und WALHIERT (*Metall u. Erz* **1919**, 170).

Mit Zinn bildet Zink ein Eutektikum; Zink mit einigen Prozenten Zinn (neben Kupfer) wird als Lagermetall für untergeordnete Zwecke verwendet.

Die Legierungen des Wismuts und des Cadmiums mit Zinn und Blei ergeben, da diese Metalle selbst bereits sehr niedrige *Schmelzp.* haben und miteinander Eutektika bilden (vgl. die Abb. 154 und 155), Legierungen mit sehr tiefliegenden *Schmelzp*; so schmilzt das ternäre Eutektikum aus 52% Wismut, 40% Blei

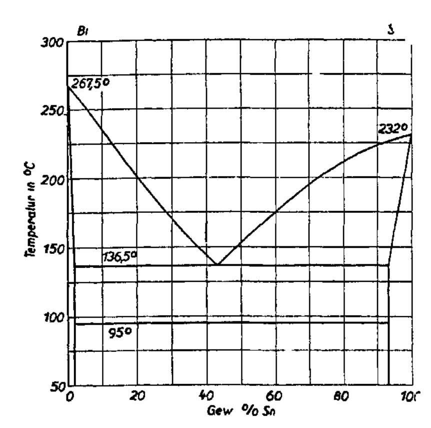


Abb. 154 Zustandsdiagramm der Zinn-Wismut-Legierungen.

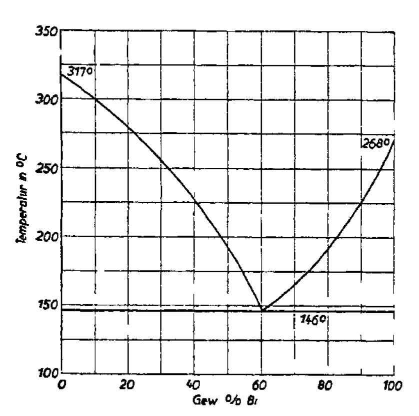


Abb. 155 Zustandsdiagramm der Wismut-Cadmium-Legierungen.

und 8% Cadmium bei 91,5°, das aus 52% Wismut, 32% Blei und 16% Zinn bei 96° und das aus 53% Wismut, 26% Zinn und 21% Cadmium bei 103°. Diese und ähnliche Legierungen werden als leichtflüssige oder leichtschmelzbare Legierungen oder Metallgemische bezeichnet. Näheres darüber s. unter Leichtflüssige Legierungen, Bd. VII, 302.

7. Legierungen der Edelmetalle.

Die Edelmetalle Silber und Gold werden in den meisten Fällen, wo sie eine technische Verwendung finden, legiert, da sie im reinen Zustande zu weich und daher in mechanischer Beziehung zu wenig widerstandsfähig sind; Platin dagegen

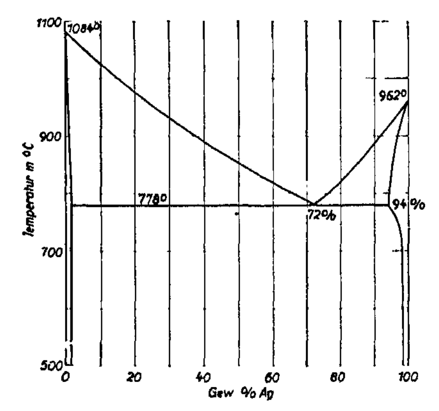


Abb. 156 Zustandsdiagramm der Silber-Kupfer-Legierungen.

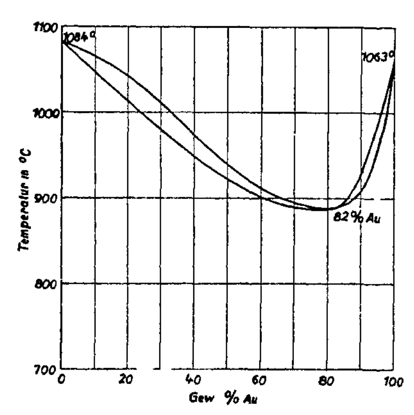


Abb. 157. Schmelzdiagramm der Gold-Kupfer-Legierungen.

kommt seltener als Legierungsbildner vor, da die Eigenschaften, derentwegen es meist Verwendung findet (hoher Schmelzpunkt und hohe chemische Widerstandsfähigkeit), durch ein Zulegieren anderer Metalle leiden würden.

Silber wird meist durch Zusatz von Kupfer gehärtet; das Schmelzdiagramm dieser beiden Metalle ist in Abb. 156 dargestellt; das Eutektikum aus 72% Silber und 28% Kupfer schmilzt bei 778°. Näheres über diese Legierungen s. unter Silberlegierungen. Auch Legierungen des Silbers mit Nickel haben eine gewisse

Bedeutung erlangt, da man gelegentlich Nickel als härtenden Legierungszusatz genommen hat wegen seiner Fähigkeit, die weiße Farbe des Silbers vollständig aufrecht zu erhalten (Kupfer gibt, in größeren Mengen zugesetzt, naturgemäß der Legierung einen Stich ins Rote). Diese Legierungen sind aber immer komplizierter Natur, da sie außer Nickel auch noch Kupfer und vielfach auch Zink enthalten; sie werden häufig als Drittelsilber bezeichnet und dienen ähnlichen Zwecken wie Neusilber, dem gegenüber sie aber kaum Vorteile, dagegen den Nachteil eines höheren Preises haben. Über die Verwendung des Silbers als Bestandteil von Loten s. unter Löten, **VII**, 381.

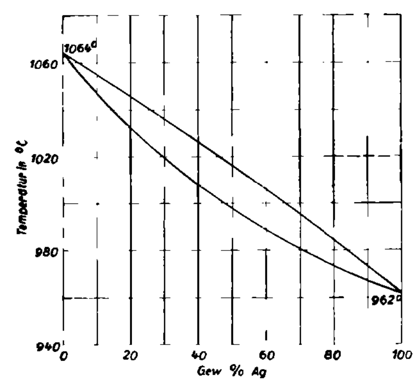


Abb. 158. Zustandsdiagramm der Silber-Gold-Legierungen.

Auch das Gold wird meist mit Kupfer legiert, um es zu härten; die beiden Metalle bilden miteinander eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum in der Schmelzkurve (vgl. Abb. 157). Im festen Zustande treten bei den Kupfer-Gold-Legierungen kompliziertere Umwandlungen auf, deren Besprechung hier zu weit führen würde. Kupfer gibt dem Gold einen Stich ins Rote. Mit Silber bildet Gold ebenfalls eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen (vgl. Abb. 158). Die Farbe des mit Silber legierten Goldes geht mehr ins Weiße über. Auch mit Platin und Palladium bildet Gold in allen Verhältnissen Mischkrystalle. Näheres s. Goldlegierungen, Bd. **VI**, 151.

Platin wird gelegentlich mit Kupfer legiert zur Verwendung für Schmuckwaren; die beiden Metalle bilden miteinander Mischkrystalle. Ferner sind wichtig Legierungen des Platins mit Rhodium (für Thermoelemente) und Legierungen mit Iridium, die besonders widerstandsfähig gegen chemische und mechanische Einflüsse sind.

Literatur: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Verein deutscher Ingenieure. Berlin 1927. – Gürtler, Metallographie. Berlin 1912. – Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung. Hamburg und Leipzig 1907. – Bornemann, Die binären Metallegierungen. Halle 1912. – Jänecke, Kurze Übersicht über sämtliche Legierungen. Hannover 1910. – Ledebur, Die Legierungen in ihrer Anwendung für gewerbliche Zwecke. 5. Aufl., bearbeitet von Bauer. Berlin 1924. – Czochralski, Moderne Metallkunde. Berlin 1924. – P. Reinglass, Chemische Technologie der Legierungen. Leipzig 1919.

Hitzebeständige Legierungen. Die von bestimmten Temperaturen an einsetzende Zerstörung der weitaus meisten metallischen Werkstoffe durch Oxydation (Zunderung) macht ihre technische Verwendung oberhalb 400–500° an der Luft oder in anderen oxydierenden Gasen unmöglich. Außerdem tritt bei den meisten metallischen Werkstoffen mit steigender Temperatur ein zunächst langsames, dann aber sehr schnelles Abfallen der Festigkeitseigenschaften ein. Für Wärmeaustauscher, Gasmotorenventile, Turbinenschaufeln, Glühgefäße, Pyrometerschutzrohre, ferner beim Bau von technischen Öfen, elektrischen Heizkörpern, in der Glas- und Emailindustrie werden aber Metallegierungen benötigt, die auch bei 600–800° und noch höheren Temperaturen wenig oder praktisch gar nicht oxydiert werden und außerdem oft auch noch ein bestimmtes Maß von Festigkeit besitzen müssen. Als hitzebeständig in diesem Sinne werden daher im allgemeinen solche Legierungen bezeichnet, die noch bei Temperaturen bis zu 800° verwendet werden können. Ertragen die Werkstoffe Temperaturen bis zu 1100°, so werden sie als hochhitzebeständig bezeichnet.

Als hitzebeständige Legierungen kommen in Frage vor allem hoch mit Chrom und Nickel legierte Stähle (Näheres darüber s. unter Eisen, Bd. **IV**, 174). Sie stehen in gewissem Zusammenhange mit den säurefesten Stählen, wenngleich betont werden muß, daß Säurewiderstand und Beständigkeit gegen Oxydation bei hohen Temperaturen durchaus nicht immer parallel gehen. Auch mit Chrom und Aluminium legierte Stähle erreichen hohe Hitzebeständigkeit bzw. hohen Zunderungswiderstand.

Wird in hitzebeständigen Legierungen der Eisengehalt stark herabgesetzt, so daß also Chrom-Nickel-Legierungen mit nur geringem Eisengehalt oder ganz ohne solchen vorliegen, so werden hochhitzebeständige Legierungen erhalten, deren Zusammensetzung meist innerhalb folgender Grenzen liegt:

50—80% Nickel, 10—35% Chrom, meist nicht über 20% Eisen; teilweise noch ein Gehalt von einigen Prozenten Molybdän. Bei diesen Legierungen tritt ein starker Abfall der Zugfestigkeit und Streckgrenze erst bei Temperaturen von 700—800° ein.

Die Beständigkeit gegen Oxydation wird bei der Prüfung und Beurteilung dieser Legierungen gewöhnlich bestimmt und ausgedrückt durch die Menge des Oxydes in *g*, die sich bei einer 1- oder 24stündigen Glühung auf 1 m^2 Oberfläche des Werkstückes bei der in Frage kommenden Temperatur bildet. Zur Erzielung eines ersten Anhaltes wird von ROHN empfohlen, einen dünnen Walzstab oder einen Draht aus dem zu untersuchenden Werkstoff schraubenförmig aufzuwinden und durch Durchleiten eines elektrischen Stromes auf die Prüfungstemperatur zu erhitzen. Nach Beendigung der Glühung — z. B. 1^h — wird der Strom ausgeschaltet und das dabei schon abspringende Oxyd aufgefangen und gewogen. Danach wird der schraubenförmig aufgewundene Draht wieder gestreckt und um 2—3% gedehnt; auch das hierbei noch abblätternde Oxyd wird aufgefangen und gewogen. Der Vorgang wird wiederholt, indem der Draht erneut aufgewunden, geglüht u. s. w. wird, bis er bei einem Ausrecken bricht. Die Menge des nach den einzelnen Glühungen abfallenden Oxydes sowie die Zahl der Aufwicklungen, Glühungen und Wiederausreckungen bis zum Bruch geben einen Maßstab für die Brauchbarkeit des Werkstoffs.

Der Widerstand der Legierungen gegen die Einwirkung der hohen Temperaturen ändert sich durchaus nicht immer linear mit der Temperatur im Sinne eines Abfalles beim Steigen der Temperatur; es muß daher bei der Prüfung für eine bestimmte Benutzung auch bei der Gebrauchstemperatur selbst geprüft werden. Bei den meisten Legierungen ist damit zu rechnen, daß eine Erhöhung der Gebrauchstemperaturen um 150°, roh ausgedrückt, eine 10fache Verstärkung der Oxydation im Gefolge hat.

ROHN hat für eine ganze Anzahl von Legierungen auf der allgemeinen Grundlage Chrom-Nickel nach dem von ihm vorgeschlagenen Verfahren das Verhalten gegen Zunderungsangriff geprüft. In zusammengedrängter Form sind seine Ergebnisse in nachstehender Tafel mitgeteilt (die Stoffe Nr. 1—3 zum Vergleich mit aufgenommen).

Verhalten verschiedener Legierungen beim wiederholten Glühen bei 1000° nach W. ROHN.

Nr.	*Fe*	*Ni*	*Cr*	*Mo*	Zundermenge in g/m^2 nach Glühungen					Bruch nach Glühung Nr.
					1	2	5	10	15	
1	100	—	—	—	9	170	—	—	—	2
2	—	100	—	—	0,01	6	23	—	—	8
3	75	—	25	—	4	120	—	—	—	2
4	62	22	16	—	29	48	20	15	12	bei 15 noch nicht
5	50	35	15	—	0,15	63	30	—	—	5
6	22	63	15	—	0,01	0,6	1,8	3	3,4	bei 15 noch nicht
7	17	50	33	—	0,01	0,05	0,1	0,22	0,18	„ 15 „ „
8	15	63	15	7	0,05	0,06	0,1	1,2	0,4	„ 15 „ „
9	—	89	11	—	0,15	0,5	40	45	24	„ 15 „ „
10	—	80	20	-	0,01	0,11	0,2	0,2	—	10

In Fällen, in denen bei Oxydationsbeständigkeit bei höherer Temperatur die mechanische Festigkeit gewöhnlichen Stahls genügt, macht man mit Vorteil von der Fähigkeit des Aluminiums Gebrauch, sich mit einer sehr fest haftenden und dichten, vor weiterer Oxydation schützenden Oxydhaut zu überziehen. Es wird zu diesem Zweck Aluminium auf das zu schützende Eisen aufgebracht und geglüht — besondere Erfolge kann das KRUPPsche „Alitierverfahren" aufweisen —, wobei sich eine Außenzone aus Aluminium-Eisen-Legierung bildet, die sich mit einer hochwiderstandsfähigen Tonerdeschicht bedeckt, die außerordentlich hohen und langdauernden Erhitzungen unter gleichzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff oder von Verbrennungsgasen standhält (Bd. IV, 291).

Literatur: Werkstoffhandbuch, Nichteisenmetalle, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Verein Deutscher Ingenieure. Berlin 1927, Beuth-Verlag. – E. H Schulz und W. Jenge, Chemisch beständige Legierungen und ihre Eigenschaften. *Ztschr. Metallkunde* 18, 377 [1926]. – W. Rohn, Säurefeste Legierungen mit Nickel als Basis. *Ztschr. Metallkunde* 18, 387 [1926]. Krupp'sche Monatshefte 7, 165 ff (1926).

Leichtflüssige Legierungen. Nach dem Gesetz der Schmelzpunkterniedrigung bei Metallegierungen (s. Legierungen) ist es möglich, durch ein Zusammenschmelzen entsprechend ausgewählter, bei niedrigen Temperaturen schmelzender Metalle Legierungen zu erhalten, die sehr niedrige Schmelzpunkte aufweisen und auf Grund dieser Eigenschaft Verwendung in der Technik zu verschiedenen Zwecken finden, beispielsweise als Lote (s. d.), als Sicherungen für Leitungen, als Schmelzpfropfen für Dampfkessel, in selbsttätigen Feuermeldern oder Löschapparaten u. s. w.

Die Grundlage für die Auswahl dieser Legierungen bildet der Umstand, daß die Metalle Blei, Zinn, Wismut und Cadmium bereits in binären, noch mehr aber in ternären und in ihren quaternären Legierungen Eutektika mit sehr niedrigen Schmelzpunkten bilden. Es lassen sich daher aus diesen Metallen eine ganze Reihe von Legierungen herstellen, die bei verschiedenen, aber immer sehr niedrigen Temperaturen flüssig werden. Einige dieser Legierungen sind bereits sehr lange bekannt und haben besondere Namen, so das Woodsche Metallgemisch, das Roose-Metall, das Lipowitz-Metall. Eine sehr vollständige Zusammenstellung hat Waehlert mitgeteilt (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1918**, 518). Nachstehend seien einige Angaben daraus wiedergegeben.

Erstarrungspunkt Grad	Erstarrungsintervall Grad	Chemische Zusammensetzung Gew.-%				Literatur
		Blei	Zinn	Wismut	Cadmium	
70		26,7	13,3	50	10	Woodsches oder Lipowitz-Metall.
	100–70	35	20	35	10	
91,5	–	40		52	8	Nach Barlow, *Ztschr. anorgan. Chem.* 70, 178 [1911].
96	–	32	16	52		Lipowitz Metall
	100–96	34	16	50	–	Nach Charpy, *Compt. rend. Acad. Sciences* 126, I, 1569 [1898]
	120 96	42	16	42		
103	–	-	26	53	21	Nach Stoffel, *Ztschr. anorgan. Chem.* 53, 170 [1907]
125	–	44		56		Nach Bornemann, Die binären Metallegierungen II, S. 105
136,5	–		42	58		"
145	–	32	50		18	Nach Stoffel, *Ztschr. anorgan. Chem.* 53, 159 [1907]
149	–	–		62	38	Nach Bornemann, Die binären Metallegierungen II, S. 72
	150–149	–	-	62	38	
	155–149			61	39	"
	160 149	–	-	60	40	"
	165–149	-	-	58,5	41,5	"
176	–	–	68	–	32	Nach Bornemann, Die binären Metallegierungen II, S. 70
	200–178		53		47	
181	–	36	64	–		Nach Bornemann, Die binären Metallegierungen II, S. 88
198	–	–				Eutektikum von 89% *Sn* + 11% *Zn*.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, haben einen einheitlichen Schmelzpunkt nur einzelne der Legierungen (die Eutektika, s. unter Legierungen); zahlreiche der aufgeführten Zusammensetzungen haben ein Schmelzintervall; sie beginnen also beim Erhitzen bei der niedrigeren der beiden angegebenen Temperaturen zu erweichen und sind bei der höheren vollständig verflüssigt.

Pyrophore Legierungen s. Bd. III, 164.

Säurefeste Legierungen ist die Bezeichnung für Legierungen, die von der großen Mehrzahl der mineralischen und den meisten organischen Säuren praktisch gar nicht oder nur sehr wenig angegriffen werden.

Die notwendige Erläuterung des Begriffes „praktisch gar nicht oder nur sehr wenig angreifbar" ergibt eine Schwierigkeit. Zunächst ist festzustellen, daß die verschiedenen Forscher und Untersuchungsstellen vielfach verschiedene Bezugsgrundlagen zur Kennzeichnung der Versuchsergebnisse wählten, die es manchmal fast unmöglich machen, die Ergebnisse verschiedener Arbeiten miteinander zu vergleichen. So wird z. B. die Wirkung eines Säureangriffs auf eine Legierung ausgedrückt entweder in Form der Gewichtsabnahme in *g* oder Hundertteilen (%) des ursprünglichen Gewichts des Probekörpers oder in *g* bezogen auf eine gewisse Oberflächengröße u. s. w.; in anderen Fällen wird nur der Angriff im Vergleich z. B. zu Eisen angegeben. Neuerdings bahnt sich eine Einheitlichkeit an in der Richtung, daß die Einwirkung einer Säure auf einen Werkstoff ausgedrückt wird in Angabe des Gewichtsverlustes in *g* auf die Oberflächeneinheit (m^2) innerhalb einer gewissen Zeit. Empfohlen wird ferner teilweise die Angabe in der Form, daß als Maßstab die Zahl der Tage dient, innerhalb deren von einem metallischen Werkstück eine Schicht von 1 *mm* Dicke abgefressen sein würde. Diese Angabe ist aber in häufigen Fällen weniger zweckmäßig, wo der Säureangriff die Oberflächenschicht weniger gleichmäßig abträgt als vielmehr stellenweise stärker einwirkt und gegebenenfalls sogar punktförmige Anfressungen bildet, die auch schon bei geringen Gesamtgewichtsverlusten zu Durchlöcherungen führen können.

Selbst aber bei allgemeiner Annahme dieser Vorschläge fehlt es noch an einer nun daraus auszubildenden ziffermäßigen Definition des „unangreifbar" bzw. „vollkommen beständig" bzw. „sehr wenig angreifbar" oder „fast beständig" u. s. w. ROHN hat nach dieser Richtung für die Charakterisierung des Säurewiderstandes beachtenswerte Vorschläge gemacht, die in Tafel 1 zusammengestellt sind.

Tafel 1.
Gruppeneinteilung für Säurewiderstand nach ROHN.

Beständigkeitsgrad	Je 24^h je m^2 gelost *g*	1 *mm* Dicke gelost in	Charakteristik
I	< 1	> 10000 Tagen	praktisch vollkommen beständig
II	> 1 < 10	> 1000 „	genügend beständig
III	> 10 < 100	> 100 „	wenig beständig
IV	> 100	< 100 „	unbeständig

Eine Legierung mit höchstem chemischen Widerstandsvermögen kann aber unter Umständen praktisch doch unverwendbar sein, da neben der chemischen Widerstandsfähigkeit wohl in allen Fällen auch noch andere Forderungen an den Werkstoff gestellt werden müssen, z. B. nach der Richtung der Verarbeitbarkeit oder der Festigkeitseigenschaften. So wird z. B. weicher Flußstahl durch einen Phosphorzusatz von rund 1% recht weitgehend säurefest, die mangelnde Kaltbildsamkeit und große Sprödigkeit des so entstehenden Werkstoffes machen aber die technische Anwendung unmöglich. Ferner darf auch nicht der wirtschaftliche Gesichtspunkt außer acht gelassen werden, da natürlich auch der Preis die Verwendung entscheidend beeinflußt. Aus diesem wirtschaftlichen Gesichtspunkt heraus werden die an sich ja sehr beständigen Edelmetalle und ihre Legierungen technisch nicht zu den säurefesten Legierungen gerechnet; die Aufgabe der Ausbildung säurefester Legierungen kann teilweise überhaupt aufgefaßt werden als die des Ersatzes des chemisch widerstandsfähigen, aber teuren Platins.

Als Grundlage für die Ausbildung von säurefesten Legierungen kommen in Frage einmal hochprozentige Chrom- bzw. Chrom-Nickel-Stähle, über die in Bd. IV, 177 ff., eingehend gesprochen ist. Ferner sind wichtig säurefeste Gußlegierungen des Eisens auf der Grundlage Silicium-Eisen, die ebenda behandelt sind.

Eine Legierungsgruppe von hoher Säurefestigkeit, die wie das Silicium-Eisen auch nur durch Gießen zu formen und nur durch Schleifen zu bearbeiten sind, sind die Stellitlegierungen, deren Verwendung im wesentlichen aber auf anderen Gebieten liegt (s. Stellit). Es sind dies Legierungen, die praktisch eisenfrei sind, bzw. in denen der Eisengehalt meist 5% nicht erreicht und deren Zusammensetzung im Mittel etwa ist: 50% Kobalt, 30% Chrom, 15% Wolfram, Rest Eisen, Kohlenstoff (etwa 2%), Mangan, Silicium, wobei aber große Schwankungen in dem Gehalt der Hauptkomponenten vorkommen. Der Widerstand dieser Stellitlegierungen

gegen Essigsäure, Kalilauge, Salpetersäure, Seewasser und Grubenwässer ist ganz ausgezeichnet. So nahmen Proben in 20%iger Salpetersäure innerhalb von 4 Monaten nur 0,07% an Gewicht ab; in 50%iger Schwefelsäure betrug die Gewichtseinbuße in der gleichen Zeit 0,3%. Salzsäure dagegen wirkt auf Stellitlegierungen merklich ein.

In Amerika sind die Stellitlegierungen in der Weise abgeändert, daß der Eisengehalt erhöht wurde; diese Legierungen sind dann schmiedbar, sie werden als Festelmetall bezeichnet. Zuverlässige Angaben über den Charakter dieser Legierungen liegen kaum vor; der durch den hohen Kobaltgehalt bedingte hohe Preis dürfte die praktische Verwendung dieser Legierungen sich kaum entwickeln lassen, da sie den weniger kostspieligen säurefesten Stählen nicht überlegen sein dürften.

In gewisser Weise eine Fortentwicklung aus den säurefesten Stählen stellen die Nickel-Chrom-Legierungen dar, die sich schmieden und ziehen lassen und sehr hohen Widerstand gegen Säuren aufweisen. Das beste Verhalten zeigen nach Untersuchungen von ROHN Legierungen aus etwa 60% Nickel und 15% Chrom und einem Gehalt von 2,5—7% Molybdän, Rest Eisen. So erwies sich eine Legierung aus 61% Nickel, 15% Chrom, 4% Molybdän, 18% Eisen und 2% Mangan gegenüber der Einwirkung von kaltem *konz.* Königswasser dem Feingold gleichwertig.

Teilweise guten Säurewiderstand zeigen auch Nickel-Kupfer-Legierungen. Eine Legierung aus 40% Nickel und 60% Kupfer, die etwa dem Konstantan entspricht, verhält sich gegen Schwefelsäure, Essigsäure und Phosphorsäure sehr gut; ihr Widerstand gegen Salzsäure ist geringer; gegen Salpetersäure verhält sie sich dagegen schlecht. Das Monelmetall mit rund 67% Nickel und 27% Kupfer, Rest Eisen und Mangan, verhält sich gegen Salpetersäure erheblich besser als die vorgenannte Legierung, ohne daß aber eine genügende Säurefestigkeit eintritt. Auch das Verhalten des Monelmetalls gegen Salzsäure ist etwas besser als das der Legierung mit vorherrschendem Kupfergehalt, aber immerhin schlechter als das von Nickel-Chrom-Legierungen.

Gegen Salzsäure soll sich nach amerikanischen Angaben auch Aluminiumbronze (90% *Cu* + 10% *Al*) gut verhalten.

Legt man die in Tafel 1 mitgeteilte Einteilung zugrunde, so ergibt sich hinsichtlich der Säurebeständigkeit der verschiedenen Legierungen gegenüber den wichtigsten Säuren das in Tafel 2 mitgeteilte Bild.

Tafel 2.
Beständigkeitsgrad verschiedener metallischer Werkstoffe gegen Säuren.

Säure	Bronze	*Cr-Ni*-Legierungen	*Cr*-Stahl mit mindestens 15% *Cr*[3]	*Cr*-Stahl mit 10% *Ni* bzw. 6% *Mo*[3]	Monelmetall	60% *Cu* 40% *Ni*
H_2SO_4 *konz.* . .	II[1]	II[2]	IV	III		II (?)
HNO_3		I	I		II III	
HCl		II[2]	IV	III		
Organ. Säuren			I		I	II (?)

[1] Bei Ausschluß von Sauerstoff. [2] Mit *Mo*-Gehalt. [3] Vgl. Bd. IV, 180ff.

Literatur: Werkstoffhandbuch, Nichteisenmetalle, herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Verein Deutscher Ingenieure. Berlin 1927, Beuth-Verlag. — E. H. SCHULZ und W. JENGE, Chemisch beständige Legierungen und ihre Eigenschaften. *Ztschr. Metallkunde* 18, 377 [1926]. — W. ROHN, Säurefeste Legierungen mit Nickel als Basis. Ebenda 18, 387 [1926]. — B. WAESER, Salzsäurebeständige Legierungen. Chemische Fabrik 1, 17 [1928]. — B. WAESER, Die Verwendung von Aluminium, Stählen, VA-Metallen und Eisen-Silicium-Legierungen in der Salpetersäuretechnik. Chemische Fabrik 1, 529 [1928].

E. H. Schulz.

Leim s. Bd. V, 577.

Lein s. Flachs, Bd. V, 381.

Leinöl s. Bd. V, 225. **Leinölfirnis** s. Bd. V, 373.

Leinölsäure (Leinölfettsäure) ist die technische Bezeichnung für das durch alkalische Verseifung von Leinöl entstehende Gemisch von Fettsäuren (s. Bd. V, 226).

75 *kg* Leinöl werden mit 75 *kg* Natronlauge von 20° *Bé* bis zur völligen Verseifung gekocht, 375 *l* Wasser zugesetzt und die klare Lösung in ein Gemisch von 75 *kg* Wasser und 18 *kg* Schwefelsäure von 60° *Bé* einlaufen gelassen. Die abgeschiedene Fettsäure wird dann neutral gewaschen.

Sie dient zum Geschmeidigmachen von Spirituslacken, zum Grundieren von Zementputz vor dem Streichen mit Ölfarben sowie besonders zur Herstellung der Linoleate. Diese leinölsauren Salze entstehen entweder durch Erhitzen von Leinöl mit den entsprechenden Metallverbindungen (Bleiglätte, Manganoxyd), wobei Verseifung eintritt, oder durch Fällen von leinölsaurem Natrium mit löslichen Blei-, Kobalt- oder Mangansalzen. Sie sind löslich in Leinöl, Terpentinöl und werden als Sikkative zur Herstellung von Firnissen (Bd. V, 373) und Lacken (Bd. VII, 247) benutzt. Über ihre technische Herstellung s. Sikkative. *Ullmann.*

Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit (oder das Leitvermögen) einer Substanz ist der reziproke Wert des in Ohm ausgedrückten Widerstandes, welchen ein Würfel von 1 *cm* Kantenlänge zwischen 2 gegenüberliegenden Flächen dem elektrischen Strom entgegensetzt. Sie beträgt z. B. bei 0° für reines weiches Kupfer 640 000, Platin 90 000, Quecksilber 10 600, bei 18° für 25%ige wässerige Chlornatriumlösung 0,4025.

Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der Metalle ab, die Leitfähigkeit der Lösungen (und ebenso der Kohle) zu.

Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung ist ihre Leitfähigkeit, dividiert durch ihre Konzentration in Grammäquivalenten auf das *l* und multipliziert mit 1000, um handliche Zahlen zu erhalten. Z. B. ist die Äquivalentleitfähigkeit von 0,1 normaler Kaliumchloridlösung bei 18° 112. Mit wachsender Verdünnung nähert sich die Äquivalentleitfähigkeit einem Grenzwert, der z. B. für Chlorkalium bei 130 liegt und nach der ARRHENIUSschen Ionentheorie dem Zustand vollständiger elektrolytischer Dissoziation entspricht.

Literatur: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., Berlin 1923, S. 1062 bis 1100. — KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte. 3. Aufl. — K. ARNDT, Physikalisch-chemische Technik. 2. Aufl., S. 622—670. *K. Arndt.*

Lenicet (DR. R. REISS, Charlottenburg) ist ein Gemisch basischer Aluminiumacetate, hergestellt nach *D. R. P.* 160 348 (s. auch Bd. IV, 669). Weißes, schwach nach Essigsäure riechendes Pulver, Geschmack säuerlich adstringierend. Anwendung als Adstringens, Desinficiens, Desodorans in Form von Streupulver, Zäpfchen oder Salben, in zahlreichen Spezialformen: mit Bolus, Silber, Ichthyol, Jod, Carbolsäure, Milchsäure, Peroxyd, mit Talkum, Menthol, mit Adrenalin (Lenirenin), mit Extr. Belladonnae (als Zäpfchen), mit Perubalsam, Formaldehyd u. s. w. *Dohrn.*

Lenigallol (*Knoll*), Pyrogalloltriacetat, hergestellt nach *D. R. P.* 105 240 durch Behandlung von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weißes Krystallpulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. *Schmelzp.* 165°. Anwendung in Salben und Pasten bei Ekzemen aller Art. *Dohrn.*

Leo-Pillen (LEO-WERKE, A. G., Dresden) enthalten 30,0 Tl. Aloe, 10 Tl. Extr. Rhei compositum, 50 Tl. Zucker und 10 Tl. Pflanzenschleim. Anwendung als Abführmittel. *Dohrn.*

Leptormon (LABOSCHIN, A. G., Dresden) enthält Schilddrüse-, Hypophyse-, Pankreas- und Ovarialsubstanz mit geringem Digitaliszusatz. Als Entfettungsmittel. *Dohrn.*

Letternmetalle, auch als Schriftmetalle bezeichnet, sind Legierungen meist mit Blei als Grundmetall, die zum Guß von Lettern und anderen Schriftzeichen in der Druckerei dienen. Die Verwendung der Legierung zu dem angegebenen Zweck beruht auf ihrer leichten Gießbarkeit. Um die notwendige Härte zu erzielen, wird das Blei mit Antimon oder Zinn, in selteneren Fällen – zur Erzielung besonders harter Legierungen – auch mit etwas Kupfer legiert (s. unter Legierungen: Bleilegierungen, Bd. **VII**, 269). Die Zusammensetzung der Letternmetalle schwankt gewöhnlich etwa innerhalb der Grenzen:

Blei 55–90%, Antimon 5–25%, Zinn 2–34%, Kupfer 0–5%.

Einige Beispiele für in der Praxis angewandte Letternmetalle gibt nachstehende Zusammenstellung.

60% *Pb*,	25% *Sb*,	15% *Sn*	sehr dauerhafte Legierung.
75% „	23% „	2% „	
82% „	15% „	3% „	für Stereotypplatten.
80% „	20% „	– % „	für weniger beanspruchte Lettern, Ausgüsse.
34% „	6% „	60% „	für Notendruckplatten.

E. H. Schulz.

Leuchtfarben ist vorzugsweise die Bezeichnung für die stark geglühten Sulfide der alkalischen Erden und des Zinks, welche, mit Spuren anderer Metalle vermengt, in hohem Maße die interessante Erscheinung der Phosphorescenz zeigen.

Geschichtliches. Der Alchimist VINZENTIUS CASCIAROLUS, der in Bologna lebte, fand eines Tages in der Nähe dieser Stadt auf dem Monte Paderno, den auch Goethe der Entdeckung wegen besuchte (Italienische Reise), den ihm unbekannten Schwerspat. Zu Hause angekommen, glühte er ihn mit Kohle, und es zeigte sich seinem staunenden Auge, daß das Glühprodukt im Dunkeln leuchtete (*Arch. Pharmaz.* **248**, 617 [1910]). Das Jahr der Entdeckung ist nicht mit Sicherheit bekannt; denn merkwürdigerweise geben die ersten Schriftsteller, die sich mit dem Phänomen befaßten, wie POTERIUS, BALDUINUS und andere Alchimisten, keine Jahreszahl an. Ersterer schreibt nur a paucis annis; in späteren Publikationen finden wir meist die Jahreszahl 1603, 1604, 1612, auch 1630. Letztere Angabe ist zweifelsohne unrichtig, da bereits eine bei MATTH. SMITZ herausgegebene Pharmakopöe, die im Jahre 1624 erschien, eine ausführliche Beschreibung des Leuchtsteins enthält (Pharmakopoea Spagirica Coloniae. Apud MATTH. SMITZ [1624]). Dieser ausführlichen Beschreibung folgte im Jahre 1640 eine Schrift von FORTUNIUS LICETUS über genanntes Phänomen, das er Litheophosphorus nannte. POTERIUS spricht in seiner Abhandlung von Lucifer (Lichtstein), von Solaris (Sonnenstein) und von Lunaris (Mondstein). Später bezeichnet man die im Dunkeln leuchtenden Stoffe als Phosphore. Als endlich ein Engländer namens BALMAIN in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts eine violett leuchtende Masse von besonderer Leuchtkraft in den Handel brachte, bürgerte sich der Name BALMAINsche leuchtende Farbe ein. In neuerer Zeit bezeichnet man die Leuchtfarben auch als Luminophore.

Fast ein Jahrhundert verging, bis ein zweites Ausgangsmaterial zur Herstellung eines neuen Stoffes von CHRISTIAN ADOLF BALDEWEIN, latinisiert BALDUINUS, Amtmann zu Großenhain, gefunden wurde. Er manipulierte bei seinen alchimistischen Experimenten mit unreinem Kalksalpeter, der wahrscheinlich schwefelhaltig war. Er veröffentlichte seine Schrift in einer Arbeit, betitelt: „Phosphorus hermeticus sive Magnes luminaris, Lipsiae 1674.“ Im Jahre 1700 erwähnt FRANZ HOFMANN, daß auch der in Deutschland vorkommende Gips in einen Phosphor umgewandelt werden könnte (Demonstrationes physic. curiosae 1700), und etwa 30 Jahre später zeigten die Untersuchungen von DU FAY, daß alle kalkhaltigen Steine Phosphore zu liefern imstande seien (Histoire de l'Académie royale des sciences année 1730 avec les mem. de math. et de phys. à Amsterdam 1733). Der Franzose NIKOLAUS LEMERY nahm als Ausgangsmaterial wieder das Bariumsulfat und deutete als erster auf den Einfluß hin, den gewisse Beimengungen von anderen Metallen, wie Kupfer, Eisen, Messing u. dgl., auf die Leuchtkraft und auf die Farbe des Lichtes ausüben (Cours de Chymie oder der vollkommene Chymist. Dresden, Joh. Winkler, 1705). Mit einer umfangreichen und gründlichen Arbeit setzte mit MARGGRAF die deutsche Forschung wieder ein. Seine Untersuchungen führten zur endgültigen Erkenntnis, daß nicht nur der Schwerspat, sondern eine Reihe anderer Mineralien zur Herstellung von Leuchtfarben dienen können (Mem. de l'acad. roy. des sc. à Berlin. Année 1749, 1750, 1771; ferner ANDR. MARGGRAFS Schriften, II. Teil, Berlin, Weber, 1767). CANTON, ein englischer Chemiker, veröffentlichte in den *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 58. 337–344 eine Bereitungsweise einer Leuchtfarbe mit Austernschalen. Das gleiche Material nahm HIGGINS bei seinen Versuchen (Gilberts Annalen der Physik XII, 224). Y. OSANN benutzte an Stelle des elementaren Schwefels die Sulfide des Arsens, Antimons und Quecksilbers und will damit gute Resultate erzielt haben (*Poggendorf Ann.* [2] **3**, 405 [1834]).

Verhältnismäßig spät begann die wissenschaftliche Erforschung der Leuchtfarben vom physikalischen Standpunkte aus. Bahnbrechend hierin war E. BECQUEREL, der sich im Jahre 1849 eingehendst mit der Phosphorescenz beschäftigte und seine Beobachtungen in seiner Abhandlung „La lumière“ niederlegte (La lumière, ses causes et ses effets. Didot 1867; s. auch MÜLLERS Lehrbuch d. Physik u. Meteorologie, 6. Aufl., Bd. I, S. 647). Die letzte und bedeutungsvollste Epoche endlich in der Geschichte der Leuchtfarben wird durch die Namen LECOQ DE BOISBAUDRAN, VERNEUIL, KLATT und LENARD eingeleitet. Diesen Forschern gelang es nämlich, durch scharfe Beobachtungen und genaue Analysen zu zeigen, daß sehr geringe Beimengungen von anderen Metallen die Leuchtkraft

der Phosphore tatsächlich ganz bedeutend erhöhen. So brachte LECOQ DE BOISBAUDRAN eine Reihe nicht oder nur ganz schwach leuchtender Carbonate und Sulfate zu heller Phosphorescenz (*Compt. rend. Acad. Sciences* **103**, 468, 629 [1886]; **104**, 1680 [1887]; **105**, 45, 206, 1228 [1887]; **106**, 452, 1386, 1708, 1781 [1888]). VERNEUIL untersuchte die bekannte BALMAINsche Farbe, deren Zusammensetzung lange Zeit geheimgehalten wurde, und fand, daß ihr prächtiges violettes Phosphorescenzlicht durch ganz minimale Mengen Wismut hervorgerufen wurde (*Compt. rend. Acad. Sciences* **104**, 501 [1887]). Im Jahre 1889 begannen VIRGIL KLATT und PHILIPP LENARD, ihre umfangreichen Arbeiten (*Ann. Physik* [N. F.] **38**, 90 [1889]) über die phosphorescierenden Erdalkalisulfide zu veröffentlichen. Als Endresultat ihrer Arbeiten stellten die beiden Forscher fest, daß reine Erdalkalisulfide wahrscheinlich gar nicht leuchten und daß für eine gute Leuchtmasse 3 wesentliche Bestandteile notwendig sind, nämlich: 1. Das Erdalkalimetall, 2. das wirksame Schwermetall, 3. farblose Salze als Flußmittel. Diese Grundsätze haben in erster Linie zum zielbewußten Aufbau der Leuchtfarbenchemie beigetragen.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat sich eine weitere Reihe von Forschern mit den leuchtenden Farben beschäftigt. I. R. MOURELO (*Compt. rend. Acad. Sciences* **128**, 1239 [1899]) stellte phosphorescierende Gemenge von Mangancarbonat und Schwefelstrontium her. VANINO und GANS erzielten mit Barium- und Strontiumthiosulfat gute Resultate, denen Uran-, Wismut- und Thornitrat zugesetzt wurden (*Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 196 [1905]). PERCY WAENTIG beobachtete in einer eingehenden Arbeit unter anderm, daß bei einem fast nicht leuchtenden Strontiumpräparat die noch übrige schwache blaue Phosphorescenz auf Eisen zurückzuführen ist und daß auch das Platin in sehr geringer Konzentration eine phosphorescierende Wirkung (Rosafärbung) hervorzurufen scheint. Besonders eingehend behandelte er in seiner Arbeit auch die Druckwirkung, die das Phosphorescenzvermögen wesentlich zu beeinflussen vermag (*Ztschr. physikal. Chem.* **51**, 435 [1905]). Von VANINO (*D. R. P.* 188 969) wurde unter anderem zum erstenmal auf den günstigen Einfluß der Thalliumsalze hingewiesen. J. DE KOWALSKI und C. GARNIER (*Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 836 [1907]) untersuchten die Wirkung einiger seltener Erden auf die Phosphore. L. BRUNINGHAUS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 839 [1907]) ermittelte das Optimum des Mangans im Calciumsulfid, nämlich 1 Mangan auf 254 Calcium. Je nach der vorliegenden Calciumverbindung bemerkte er dabei völlig verschiedene Phosphorescenzfarben und suchte daher zwischen diesen und den Kalkverbindungen quantitative Beziehungen zu finden. MOURELO (*Arch. Sciences physiques nat., Genève* **25**, 15 [1908]) untersuchte im Jahre 1908 die Änderungen der Farben verschiedener Calciumsulfide unter dem Einfluß des Lichtes; doch konnte er nur feststellen, daß Eigenfarbe und Phosphorescenz voneinander unabhängige Erscheinungen sind. Die Wirkung sehr tiefer Temperaturen auf die Phosphorescenz der Sulfide untersuchte unter anderen auch LE ROUX (*Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 84 [1905]). Er fand, daß das Leuchten von Schwefelcalcium in flüssiger Luft erlosch, nach dem Herausnehmen aber sehr stark war. Über das An- und Abklingen getrennter Phosphorescenzbanden veröffentlichte A. WERNER (*Ann. Physik* **24**, 164 [1907]) quantitative Messungen (s. auch A. WERNER und H. CSONDAS, *Ann. Physik* **30**, 257 [1909]). Im Jahre 1913 beschäftigten sich ferner L. VANINO und P. SACHS (*Journ. prakt. Chem.* [2] **87**, 508 [1913]) mit der Einwirkung von Silbernitrat und kolloiden Metallen auf die Erdalkaliphosphore und endlich P. BRETAUX (*Compt. rend. Acad. Sciences* **161**, 732 [1916]), der auf Grund seiner experimentellen Beobachtungen zu der Ansicht kam, daß die Anwesenheit von Chlornatrium und Soda zum Gelingen eines guten Leuchtsteins nicht erforderlich sei und daß es sich empfehle, zunächst die Grundmasse, also z. B. das Calciumsulfid, herzustellen und diesem erst dann das Wismut zuzusetzen. Dieser Ansicht konnten L. VANINO und M. PREM nach eigenen Versuchen nicht beistimmen (*Journ. prakt. Chem.* [2] **122**, 1 [1929]). Über die Darstellung rot und gelb leuchtender Phosphore berichteten jüngst L. VANINO und F. SCHMID (*Journ. prakt. Chem.* [2] **121**, 374 [1929,; **124**, 52 [1929]) Insbesondere sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von R. TOMASCHEK hingewiesen (Handb. der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie von A. STÄHLER, 1926, 4 Bd., 327).

Theorie. Die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten, die insbesondere das eigentümliche Lichtemissionsvermögen der Leuchtfarben vom technischen Standpunkte aus zum Gegenstande hatten, ist nicht unbedeutend. An dieser Stelle seien nur die neueren Arbeiten erwähnt. Man pflegt in der modernen Chemie die Leuchtfarben als feste Lösungen aufzufassen, u. zw. ist das Lösungsmittel am zweckmäßigsten ein Gemisch von Erdalkalisulfid und etwas Sulfat, der gelöste Körper ein Schwermetallsulfid (*Compt. rend. Acad. Sciences* **103**, 468, 629 [1886]). Die Luminescenz wird nun sowohl von dem Lösungsmittel als auch dem gelösten Stoff beeinflußt. Sie steigt mit der Menge des gelösten Schwermetallsulfids. Sie steigt daher, wenn man der Masse ein Schmelzmittel, wie z. B. Flußspat (WAENTIG, Zum Chemismus der Erdalkalisulfide, Dissert. Leipzig 1905) oder Kochsalz, hinzusetzt, das die Lösung des Schwermetalls erleichtert und sein Auskrystallisieren beim Erkalten verhindert. Dieses Auskrystallisieren wird auch durch rasches Abkühlen hintangehalten (WAENTIG, l. c.). Daraus ergibt sich, daß die besten Leuchtfarben diejenigen sind, welche eine möglichst übersättigte feste Lösung eines Schwermetalls darstellen. Trotzdem darf aber der Masse nicht mehr von dem Schwermetall zugesetzt werden, als von ihm in Lösung geht, weil das nicht Gelöste die Masse grau färbt und damit ihr Absorptionsvermögen vermindert. Da die Löslichkeit des Schwermetalls im Erdalkali mit steigender Temperatur zunimmt, so wird man bei höherer Temperatur bessere Resultate erzielen als bei niedriger. Über eine gewisse Grenze darf jedoch die Temperatur nicht hinausgehen, weil sonst das Schwermetall teilweise wieder verdampft und außerdem ein großer Teil des Erdalkalisulfids zu Sulfat wird. Vollständig analog den Erdalkalisulfiden verhalten sich die sog. SIDOTsche Blende (s. S. 312) und das Calciumwolframat (*Pharmaz. Zentralhalle* **38**, 522 [1897]; DUCCA, Diss. Über lumineszierende Stoffe, München 1905, S. 29). Auch hier kommt eine Luminescenz erst dann zustande, wenn die nicht leuchtende Grundmasse kleine Mengen anderer Körper enthält. In den inneren Mechanismus der Phosphorescenz etwas Licht zu bringen, war der Zweck einer Reihe von neueren Arbeiten.

Wie schon ELSTER und GEITEL (*Ann. Physik* 38, 507 [1889]) fanden auch LENARD und KLATT (ebenda 15, 671 [1904]), daß die einzige bekannte Wirkung des Lichtes auf die Phosphore die lichtelektrische ist, von welcher gezeigt war, daß sie in dem Austritt negativer Quanten aus den Metallatomen bestehe. Sie muß daher ursächlich mit dem Phosphorescenzvermögen verbunden sein, und in der Tat brachten die physikalischen Untersuchungen, die LENARD im Verein mit SAELAND (*Ann. Physik* 28, 476 [1909]) ausgeführt hat, eine weitere Bestätigung dieser Anschauung, indem nachgewiesen wurde, daß nur die Wellenlängen, die phosphorescenzerregend wirken, auch lichtelektrisch wirken. Die LENARDsche Ansicht über den Vorgang der Phosphorescenz, der auch andere Forscher, wie DE HAEN (Bull. de l'Academie roy. d. Belgique 1904, 1149), NICHOLS (J. Franz. Inst. 38, 162, 219), KOWALSKI (*Compt. rend. Acad. Sciences* 144, 266 [1907]) und F. STARK (*Ann. Physik* 29, 316 [1909]), im wesentlichen beistimmen, geht nun dahin, daß auf Grund der lichtelektrischen Wellen negative Teilchen, nämlich die Elektronen, aus den Metallatomen der Phosphore austreten und unter Luminescenz wieder dahin zurückkehren.

Im Jahre 1913 veröffentlichte L. VANINO eine Arbeit zur Theorie der Leuchtfarben (*Journ. prakt. Chem.* [2] 88, 77 [1913]). Er sucht die 2 Fragen zu beantworten: Woher stammt die Energie, die beim Leuchten der Leuchtfarben abgegeben wird, welche Zwischenwandlung macht sie durch und welche Rolle spielen die zum Lichteffekt notwendigen Beimengungen. Für die Beantwortung der ersten Frage ergibt sich zunächst ohne weiteres, daß die beim Leuchten verausgabte Energie derjenigen oder einem Teil derjenigen entspricht, welche das von den Leuchtmassen bei der Bestrahlung aufgenommene Licht darstellt. Diese Energie der absorbierten Strahlung muß aber unbedingt eine Zwischenverwandlung durchmachen, bis sie in Form des Phosphorescenzlichtes wieder produziert wird. Das Wahrscheinlichste ist nun, daß die direkte Wirkung des Lichtes bei der Bestrahlung eine Modifikationsveränderung der Leuchtmasse bewirkt, welche bei Lichtabschluß, also im Dunkeln, rückläufig wird. Beispiele von solcher Lichtwirkung sind zahlreich bekannt. Am nächsten liegt es, als Beispiel das Verhalten des Schwefels heranzuziehen. Monokliner Schwefel verwandelt sich bei intensiver Belichtung in eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation. Dieselbe Modifikation scheidet sich auch aus der Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff als Folge von Lichtwirkung aus. Bei längerem Aufbewahren im Dunkeln oder in gedämpftem Tageslicht geht bekanntlich eine langsame Rückverwandlung des Schwefels vor sich.

Für die Leuchtmassen wäre dementsprechend anzunehmen, daß die Modifikationsänderung, welche bei der Belichtung eintritt, die Überführung in eine Modifikation mit höherem Energiegehalt darstellt, das darauffolgende Leuchten im Dunkeln dagegen die Rückverwandlung in die Modifikation mit geringerem Energiegehalt. Daß es sich dabei nur um Prozesse handeln kann, die sich an der Oberfläche der Masse abspielen, ist klar. Was die Rolle betrifft, welche die wirksamen Beimengungen spielen, so dürfte es wohl außer Frage stehen, daß es sich hier nicht um chemische Wirkungen handeln kann. Am besten gewinnt man von den Funktionen dieser Beimengungen ein Bild, wenn man ihre Wirkung mit der Wirkung der Sensibilisatoren beim photochemischen Prozeß vergleicht. Bekanntlich nehmen die Sensibilisatoren das Licht auf und geben die so absorbierte Energie, ohne sich selbst dabei merklich zu verändern, an die reaktionsfähigen Stoffe ab, welchen sie beigemengt sind. So machen die Farbstoffe Eosin und Cyanin, indem sie die gelben und grünen Lichtstrahlen absorbieren, die Halogensilberemulsion auf der photographischen Platte auch für diese Strahlen empfindlich, ebenso wie das Chinolinrot und Erythrosin ihre Absorptionsfähigkeit für rote Strahlen auf die Emulsion übertragen. Eine ganz ähnliche Rolle scheinen nun die obengenannten Beimengungen zu spielen, mit dem Unterschiede, daß die Sensibilisatoren Lichtempfänger, diese Beimengungen aber Lichterreger sind. Man kann sich also ihre Rolle so denken, daß sie die bei der Modifikationsveränderung der Erdalkalisulfide disponibel werdende Energie in Energie des Lichtes umsetzen. Man könnte also diesen Beimengungen, entsprechend den Sensibilisatoren, den Namen „Refulgitoren" (von refulgere, zurückstrahlen) geben.

Darstellung. Die Herstellung der Leuchtfarben ist einfach, erfordert aber große Aufmerksamkeit. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß Unterschiede in der Glühtemperatur von wesentlichem Einflusse sind. Eine gute Leuchtmasse muß 3 Bedingungen erfüllen, nämlich eine kurze Belichtung erfordern, ferner eine verhältnismäßig hohe Leuchtkraft und lange Lichtdauer besitzen.

Der erste Darsteller VINZENTIUS CASCIAROLUS benutzte bekanntlich Bariumsulfat als Ausgangsmaterial. Diese Vorschrift hat nur mehr historisches Interesse; jetzt geht man meist von den Oxyden, Hydroxyden bzw. von den Carbonaten der alkalischen Erden aus und mischt diese mit Schwefel. Als Handelsartikel kommen in erster Linie die violett leuchtenden, blau und grünblau leuchtenden Massen in Betracht, da sie am langsamsten ausklingen. Diese Bedingung erfüllte, nach den jetzigen Anforderungen, die man an eine gute Leuchtfarbe stellt, als erste die sog. „BALMAINsche Leuchtfarbe" (*Dinglers polytechn. Journ.* 241, Bd. III, 400 [1881]), deren Wismutgehalt, wie schon erwähnt, A. VERNEUIL (*Compt. rend. Acad. Sciences* 104, 501 [1887]) feststellte. Sie ist diejenige Leuchtfarbe, welche sich in den Siebzigerjahren des vorigen Jahrhunderts, insbesondere in England, einführte. Früher benutzte man zu ihrer Herstellung die Austernschalen; jetzt geht man zu ihrer Darstellung von Calciumoxyd aus und erhöht den Leuchteffekt durch Wismut- und Thalliumsalze (*D. R. P.* 188 969 [1906]).

Auch eine Reihe anderer Metallzusätze werden empfohlen, wie Kupfer-, Silber- und Platinsalze, Mangan-, Uran- und Vanadinsalze, Cersalze, Samarium- und Praseodymverbindungen (*Ann. Physik* **38**, 98 [1889]; *Ann. Physik* **15**, 232, 653, 663 [1904], **51**, 435 [1905]; *Ztschr. physikal. Chem.* **51**, 196 [1903]; *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 953 [1926]; *Ann. Physik* **34**, 767 [1911]; **75**, 109 [1924]; **79**, 237 [1924]; *Journ. prakt. Chem.* [2] **121**, 374 [1929]; **124**, 52 [1929]). Im *A. P.* 850 860 [1907] ist die Verwendung von Lithiumsalzen mit geringen Zusätzen von Thallium- bzw. Thorsalzen beschrieben. Im *A. P.* 868 779 [1907] ist vorgeschlagen, behufs Herstellung phosphorescierender Farben die phosphorescierenden Stoffe mit Lösungen fluorescierender Farbstoffe zu vermischen. Nach dem *D. R. P.* 239 545 sollen den leuchtenden Stoffen Kohlenwasserstoffe, wie Paraffin, zugefügt werden, um eine Oxydation der Leuchtmasse zu verhindern. A. A. GUNTZ vermischt die Erdalkaliphosphore mit Cadmiumsalzen. Derartige Erzeugnisse sollen sich durch stärkeres Leuchten und schöne Färbung auszeichnen (*F. P.* 548 338, *Zus. P.* 25770 [1922]).

Folgende Vorschrift führt zu einem einwandfreien Produkt:

Violettblau.

Calciumoxyd	40,0	Kaliumsulfat	1,0
Schwefel	8,0	Natriumsulfat	1,0
Lithiumcarbonat	2,0	Wismutnitrat	2 *cm*³ (0,5 : 100 Alkohol)
Stärke	2,0	Thalliumnitrat	2 *cm*³ (0,5 : 100 Wasser)

An Stelle von Thalliumnitrat kann auch Rubidiumnitrat verwendet werden.

Die Vorschriften zu den Leuchtfarbenkompositionen sind außerordentlich zahlreich. Im nachfolgenden seien hiervon die erprobtesten wiedergegeben.

	Tiefblau	Hellblau	Blaugrün	Meergrün
Calciumoxyd	20,0	20,0	20,0	10,0
Bariumhydroxyd	20,0	–	–	–
Strontiumcarbonat	–	20,0	–	–
Strontiumoxyd	–	–	20,0	20,0
Calciumwolframat	–	–	–	10,0
Schwefel	8,0	8,0	8,0	8,0
Kaliumsulfat	1,0	1,0	1,0	1,0
Natriumsulfat	1,0	1,0	1,0	1,0
Lithiumcarbonat	2,0	2,0	2,0	2,0
Stärke	2,0	2,0	2,0	2,0
Wismutnitrat (0,5 : 100 Alkohol)	2 *cm*³	2 *cm*³	2 *cm*³	2 *cm*³
Rubidiumnitrat (1 : 100 Wasser)	2 *cm*³	2 *cm*³	2 *cm*³	2 *cm*³

Hellgrün		Gelbgrün	
Strontiumcarbonat	40,0	Strontiumcarbonat	20,0
Schwefel	6,0	Strontiumhydroxyd	20,0
Lithiumcarbonat	1,0	Schwefel	8,0
Arsentrisulfid	1,0	Lithiumcarbonat	1,0
Thornitrat (0,5 : 100 Wasser)	2 *cm*³	Thornitrat (0,5 : 100 Wasser)	2 *cm*³

Gelb		Tieforange	
Strontiumcarbonat	100,0	Bariumcarbonat	40,0
Schwefel	30,0	Schwefel	6,0
Mangansulfat	0,2	Lithiumcarbonat	1,0
Natriumchlorid	0,5	Natriumcarbonat	0,02
Entwässerte Soda	2,0	Rubidiumcarbonat	0,47

Neuere Patente. J. RISLER, Verfahren zur Erzielung dauernder Phosphorescenz durch eine geeignete Lichtquelle. *D. R. P.* 392 639 [1923]; E. TIEDE, Herstellung von Leuchtstoffen aus Oxyden und Sulfiden der 2. Gruppe des periodischen Systems. Sulfide und Nitride der Elemente *B*, *Al* und *Si* mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Kohle wird in elementarer Form zugesetzt. *D. R. P.* 415 204 [1923]; A. A. GUNTZ, Luftbeständiges Leuchtpulver aus Leuchtmasse und Glas. *F. P.* 582 407; F. J. A. SAUVAGÉ, Herstellung von leuchtendem Glas. *F. P.* 579 284, Herstellung leuchtender Inschriften u. dgl. *F. P.* 587 517; A. LOUIS HOLTZ, Herstellung von phosphorescierendem Puder, Schminken oder Pasten. *F. P.* 609 332 [1925]; E. STRAUCH, Mannsdorf, Herstellung mehrfarbig leuchtender Bilder und Schriften. *Ö. P.* 109 485 [1926].

Alle diese Mischungen werden $^3/_4{}^h$ lang in einem gut ziehenden RÖSSLER-Ofen oder einem ähnlichen Ofen erhitzt oder meist 30–40′ in den glühenden Ofen

eingesetzt. Das Erhitzen geschieht zweckmäßig in einem Tontiegel oder Porzellantiegel. Bei den Leuchtfarben, die mit Calciumoxyd hergestellt werden, mischt man zuerst die feingepulverten Salze und Stärke mit den gelösten Stoffen und gibt dann das Oxyd und den Schwefel hinzu. Nach dem Erhitzen wird der erkaltete Inhalt des Tiegels pulverisiert und in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Nach LENARD, KLATT und WAENTIG ist rasches Abkühlen dem langsamen vorzuziehen. Man entleert daher die noch glühende Masse des Tontiegels auf eine Asbest- oder Steinplatte und läßt erkalten.

Neueste Vorschriften nach VANINO. Die einfachste Vorschrift, welche zu einer brauchbaren violettleuchtenden Masse führt, ist folgende:

Calciumoxyd[1] 20,0, Schwefel 6,0, Lithiumcarbonat[2] 1,5, Wismutnitrat (0,5 : 100 Alkohol[3]) 1 *cm*³.

Violett		Violettblau	
Calciumoxyd	40,0	Calciumoxyd	15,0
Bariumhydroxyd	20,0	Strontiumhydroxyd	5,0
Schwefel	18,0	Schwefel	8,0
Natriumsulfat	2,0	Magnesiumoxyd	1,0
Kaliumsulfat	2,0	Natriumcarbonat[4]	3,0
Lithiumsulfat	3,0	Lithiumsulfat	1,0
Wismutnitrat (0,5 : 100 Alkohol)	4,0	Kolloides Wismut (0,3 : 100 Wasser)	6,0
Thalliumsulfat (0,5 : 100 Wasser)	2,0		
Thorsulfat (0,5 : 100 Wasser)	1,0		

Hellblau		Grün	
Strontiumhydroxyd	15,0	Strontiumhydroxyd	20,0
Calciumoxyd	5,0	Schwefel	8,0
Schwefel	8,0	Magnesiumoxyd	1,0
Magnesiumoxyd	1,0	Natriumcarbonat	3,0
Natriumcarbonat	3,0	Lithiumsulfat	1,0
Lithiumsulfat	1,0	Kolloides Wismut (0,3 : 100 Wasser)	6 *cm*³
Kolloides Wismut (0,3 : 100 Wasser)	6,0		
Rubidiumnitrat (1 : 100 Wasser)	1,0		

Die Massen werden 1ʰ im gutziehenden Ofen erhitzt oder 40′ lang im rotglühenden Ofen eingesetzt.

Nach L. VANINO und F. SCHMID:

Rot	
Bariumoxyd	40,0
Schwefel	9,0
Lithiumphosphat	0,7
Kupfernitratlösung	3,0

(0,4 Kupfernitrat mit 3 Wasser in 100 *cm*³ Alkohol). Das Bariumoxyd wird zunächst feinst gepulvert, mit den Zusätzen verrieben und dann ³/₄ ʰ im RÖSSLER-Ofen erhitzt.

	Goldgelb	Citronengelb
Bariumcarbonat	25,0	24,0
Strontiumhydroxyd	15,0	17,0
Schwefel	10,0	10,0
Stärke	3,0	3,0
Magnesiumoxyd	1,0	1,0
Lithiumsulfat	1,0	1,0
Thorsulfat (0,5 : 100 Wasser)	2 *cm*³	2 *cm*³
Kupfersulfat (0,4 : 100 Wasser)	3 *cm*³	3 *cm*³

(*Journ. prakt. Chem.* [2] 124, 52 [1929].)

Durch Verschieben der Calcium- und Strontiummengen können die verschiedenartigsten Farbennuancen erzeugt werden.

Zum Anstreichen kann die Leuchtfarbe mit Dammarharz, gelöst in Terpentinöl bzw. Xylol, Wasserglaslösung oder mit Hilfe von Gelatine aufgetragen werden. Mit Hilfe von Gelatine lassen sich nach *Merck* sehr schöne, leuchtende Flächen nach folgender Vorschrift erzielen: 25 *g* weiße Gelatine, extrafein (Silberdruck), läßt man mit 25 *cm*³ Wasser ¹/₂ ʰ lang quellen, gibt 50 *cm*³ Glycerin zu und erwärmt unter gutem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur Lösung. In die warme Lösung werden 3 *g* Leuchtfarbe eingerührt; die erhaltene Mischung wird dann ausgegossen und erkalten lassen. Es lassen sich auf diesem Wege auch Gelatinetafeln gießen. Im übrigen sei auf *Merck*, Darmstadt, Leuchtfarben und ihre Verwendung nebst Gebrauchsanweisungen, ferner auf E. DE HAEN, Seelze bei Hannover, Leuchtfarben, verwiesen. Schließlich sei noch erwähnt, daß S. SAUBERMANN, Berlin, in dem *D. P. a.* C 17931 den Vorschlag macht, Kautschuklösungen zum Fixieren der Leuchtfarben zu benutzen unter gleichzeitiger Hinzugabe von Ultramarin oder beständigen Anilinfarben

---

[1] Als Ausgangsmaterial werden die als purissimum oder pro anal. bezeichneten Präparate verwendet.

[2] Verwendbar sind auch Sulfat und Phosphat, auch Fluorid; in manchen Fällen ist letzteres vorzuziehen.

[3] Die alkoholische Lösung wird mit Hilfe einiger Tropfen *konz.* Salzsäure hergestellt.

[4] Na_2CO_3 = Natrium carbonicum siccum; als Schwefel kann Sulfur depur. benutzt werden.

behufs Bekämpfung des der Phosphorescenz schädlichen braunen Tones des Kautschuks. Strontiumleuchtfarben büßen ihre Leuchtkraft mit Dammarharzlosungen bald ein. A. BAMBERGER verwendete einen Lack für Leuchtfarben, der aus den unverseifbaren Anteilen von Harzen hergestellt wird. (*D. R. P.* 433 479 [1925]). Auch Bakelitlack wird empfohlen (*F. P.* 551 777). SAUVAGÉ benutzt Stärke, Leinöl und Gummilösungen zum Auftragen der Massen (*F. P.* 562 906 [1922]).

Eigenschaften. Gut leuchtende Präparate sind nicht nur durch Tageslicht, sondern auch durch künstliche Lichtquellen, wie elektrisches Licht, Magnesium- und Quecksilberlicht, erregbar. Mit letzterer Lichtquelle wird ein hervorragender Effekt erzielt. Die Luminophore können nur eine bestimmte Menge von Licht aufnehmen. Immerhin ist aber zur Entfaltung des höchsten Leuchteffekts eine gewisse Zeit nötig. 2′ genügen im allgemeinen.

Durch erhöhte Temperatur wird das Lichtausstrahlungsvermögen gesteigert. Es genügt hierzu allein schon die Handwärme. Besonders schön zeigt sich die Luminescenz bei Anwendung heißer Flüssigkeiten. Übergießt man z. B. die vorher dem Licht ausgesetzten Leuchtfarben mit heißem Wasser, Amylalkohol, Glycerin, Benzol, Salzlösungen u. s. w., so gelangt man zu den überraschendsten Leuchteffekten. Optische Sensibilisatoren, wie z. B. geringe Mengen Rhodamin, Eosin oder Kaliumdichromat, welch letzteres öfter zugesetzt wird, rufen keine Verstärkung der Luminescenz hervor (L. VANINO und E. ZUMBUSCH, s. u. Literatur). Druckwirkung verursacht ein starkes Zurückgehen der Phosphorescenz. Schwefelreiche Phosphore überziehen sich mit einer rötlichen Anlauffarbe, deren Zusammensetzung noch nicht erforscht ist. Die chemischen Eigenschaften sind die bekannten der Erdalkalisulfide (Neueste Erfind. u. Erfahr. **31**, 241 [1912]; *Farben-Ztg.* 31, 401 [1925]; Chem. techn. Ind. H. 42, 1818).

Verwendung. Hauptsächlich werden die Leuchtfarben zum Anstreichen der verschiedenartigsten Gebrauchsgegenstände benutzt, so z. B. als Anstrichfarbe für Brückengeländer, Eisenbahnbarrieren, Feuermelder, Firmenschilder, Gashähne, Meilensteine, Nachtleuchter, Nachttischplatten, Schalter für elektrisches Licht, Streichholzbehälter, Türklinken, Wegweiser und Zifferblätter. Sogar zum Anstreichen der Plafonds der Eisenbahnwagen sind die Farben vorgeschlagen worden, um die Wagenabteilungen während der Fahrt durch die Tunnels zu behellen. Auch in der Bühnentechnik haben die Leuchtfarben Verwendung gefunden. Die Anwendungsweisen für Theaterzwecke bespricht H. DESSIN in *Farbe und Lack* **1925**, 581. Siehe auch *Kunststoffe* **16**, 175. In den letzten Jahren sind auch vielfach leuchtende Schmuckgegenstände, wie Perlenschnüre, Broschen u. s. w, in den Handel gekommen. Auch leuchtende Damenstrümpfe wurden hergestellt. Über die Herstellung leuchtender Glasuren und leuchtender Celluloidwaren s. *Sprechsaal* **1911**, 185; Techn. Rundschau **1907**, 97. In der Waffentechnik endlich dienen Leuchtfarben zum Bestreichen von Visier und Korn. Auch im Kriege haben sie vielfach Verwendung gefunden, insbesondere die radioaktive SIDOT-Blende. Siehe S. 312.

Die Verwendung der Leuchtfarbe zur Herstellung leuchtender Bilder (Phosphorographie) und Photographien (Lucidarverfahren) ist ebenfalls schon lange bekannt, aber ohne viel Anwendung gefunden zu haben (J. PETER und L. VANINO, Die Luminographie, 52, A. Hartlebens Verlag; *Pharmaz. Zentralhalle* **45**, 368 [1904], s. auch Ausführl. Handbuch der Photographie von Eder, 2. Aufl., I, 565). Von all diesen Verfahren ist die Verwendung der Leuchtfarben zum Kopieren[1] von Bildern, insbesondere aus Büchern, am meisten von Bedeutung. Die Benutzung der Leuchtfarbe als Lichtquelle zu photographischen Zwecken, von F. A. J. SMITH angegeben (*Chem.-Ztg. Repert.* **25**, 144 [1901]), wurde von L. VANINO Luminographie genannt (Neuest. Erfind. u. Erfahr. **38**, 1 [1911]) und im Verein mit seinen Mitarbeitern S. ROTHSCHILD und A. MENZEL eingehendst ausgearbeitet (*Chem.-Ztg.* **1913**, 721; **1925**,

[1] Platten hierfür liefern z. B. DR. S. ROTHSCHILD, Heidelberg, sowie E. T. TAL, Bussum (Holland), der das Verfahren La Fluorigraphie nennt.

545; **1926**, 651; s. auch *Ver. Dtsch. Ing.* **1926**, 1257; Das Lichtbild **1926**, 141; Fortschritte der Technik [Beilage der Neuesten Nachr., München, **1927**, 73, 1928, 6]; Photogr. Industrie 1930, 6).

Trotz der mannigfachen Anwendung haben sich jedoch die Leuchtfarben im praktischen Leben nicht in der Weise eingebürgert, in der man es erwarten konnte, wahrscheinlich deswegen, weil in vielen Fällen zu hohe Anforderungen an ihre Leuchtkraft gestellt werden.

Literatur: Siehe R. TOMASCHEK, Handb. d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von E. TIEDE und F. RICHTER **4**, 327 [1926]. Ferner PLACIDUS HEINRICH, Die Phosphorescenz der Körper oder die im Dunkeln bemerkbaren Lichtphänomene der anorganischen Natur. Erste Abhandlung von der durch Licht bewirkten Phosphorescenz der Körper. Joh. Leonh. Schragsche Buchhandlung, Nürnberg 1911. – P. WAENTIG, Zum Chemismus phosphorescierender Erdalkalisulfide. Inaug.-Dissert. Leipzig 1905; *Ztsch. physikal. Chem.* **51**, 435 [1905]. – L. VANINO, Die künstlichen Leuchtsteine. Heidelberg 1906. – E. ZUMBUSCH, Über Luminophore. Inaug.-Dissert. München 1911, s. auch *Journ. prakt. Chem.* [2] **80**, 69 [1909]; **82**, 193 [1910]; **84**, 305 [1911]; **87**, 508 [1913]; **88**, 77 [1913]; **121**, 374 [1929]; **124**, 52 [1929]; *Chem. Ztg.* **54**, 369 [1930].

Die Sidotsche Blende. Der Chemiker T. SIDOT hat im Jahre 1866 die Beobachtung gemacht, daß auch das krystallisierte Zinksulfid in ähnlicher Weise wie die Sulfide des Calciums, Strontiums und Bariums phosphoresciert. Dieses Sulfid, kurzweg nach dem Entdecker „SIDOTsche Blende" genannt, erhielt er, indem er Zinksulfid in Schwefeldioxyd erhitzte (Zeitschrift für Chemie **9**, 328 [1866]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **62**, 999 [1866]; **63**, 188 [1866]).

Nach ARNOLD kann die Sublimation des Schwefelzinks auch im Stickstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom vorgenommen werden (DUCCA, Dissert. München 1905; s. auch WIEDEMANNS Annalen **61**, 315 [1887]). VERNEUIL erhielt durch Sublimation von natürlicher Blende oder von künstlichem Zinksulfid im Wasserstoffstrom hexagonale Krystalle, die sehr schön grün phosphorescierten (*Bull. Soc. chim.* [2] **50**, 131 [1888]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **115**, 505 [1892]). HENRY gelangte auf einfacherem Wege zum gleichen Ziel, indem er ein aus einer ammoniakalischen Lösung von chemisch reinem Zinkchlorid gefälltes Schwefelzink im Tiegel bis zur Weißglut erhitzte (*Compt. rend. Acad. Sciences* **115**, 505 [1892]). Genannter Autor kam bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Anwesenheit von Fremdstoffen von schädlichem Einfluß ist und Schwefelzink nur dann phosphoresciert, wenn es vollkommen rein ist. Diese Angabe konnte aber nicht bestätigt werden.

So fand H. GRÜNE (*B.* **37**, 3076 [1904]), daß geringe Mengen Kupfer, $^1/_{10000}$, eine prächtig grüne Phosphorescenz erzeugen, und beobachtete unter anderm auch, daß Beimengungen von Silber, Blei, Wismut, Zinn, Uran und Cadmium gute Präparate ergeben, während Zusätze von Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom nicht zweckmäßig sind. Auch die Wirkung des Mangans studierte GRÜNE und beobachtete dabei eine gelbrosa Phosphorescenz. Der Zusatz von geringen Mengen Mangan- bzw. Kupfersulfid war BUCHLER & Co., Braunschweig, durch *D. R. P.* 12862 geschützt. Gleichzeitig mit GRÜNE finden K. A. HOFMANN und W. DUCCA, daß geringe Beimengungen anderer Salze die Phosphorescenz der SIDOTschen Blende günstig beeinflussen (*B.* **37**, 3407 [1904]). Sie betonen, daß geringe Mengen von Magnesiumchlorid und Alkalichlorid in der Zinkblende eine außerordentlich starke Phosphorescenz hervorrufen und daß Zinn, Selen, Mangan, besonders Manganchlorür, Cadmium in starker Verdünnung günstig einwirken. Siehe auch W. P. JORISSEN und W. E. RINGER (*B.* **37**, 3983 [1904]) und Extrait des Publications du Congrès de Chimie et de Pharm. de Liège 1905. E. MAC DOUGALL, A. W. STEWART und R. WRIGHT untersuchten die Faktoren, welche zur Herstellung phosphorescierender Zinksulfide dienen (*Journ. chem. Soc. London* **111**, II, 663 [1917]). Weitere Arbeiten über die Sulfidphosphore s. E. TIEDE und A. SCHLEEDE, *B.* **53**, 1721 [1920]; R. TOMASCHEK, *Ann. Physik* **1921**, 4, 65, 189; J. SCHMIDT, *B.* **55**, 3988 [1922]; vgl. dazu E. TIEDE und A. SCHLEEDE, *B.* **56**, 674 [1923]. Von neueren Patenten seien erwähnt: ALCHEMIN, ALLGEMEINE CHEM. INDUSTRIE GES. und R. JAHODA, Wien, *E. P.* 201 922 [1923]; s. auch *Ö. P.* 92061 [1922]; A. A. GUNTZ, *E. P.* 181 333 [1922].

Darstellung der SIDOTschen Blende. Betreffs der Darstellung sei hiermit darauf hingewiesen, daß nur bei genauester Befolgung der Originalangaben sich befriedigende Resultate ergeben. Insbesondere ist auf die Reinherstellung der Ausgangsmaterialien die größte Sorgfalt zu verwenden. Siehe R. TOMASCHEK, Hdb. der Arbeitsmeth. i. d. anorg. Chem. von E. TIEDE und F. RICHTER, **4**, 327.

Um eine Blende von stark gelbgrüner Phosphorescenz zu erhalten, setzt man nach K. A. HOFMANN und W. DUCCA (*B.* **37**, 3407 [1904]) zu einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung von 20 *g* reinstem Zinkammoniumsulfat, 5 *g* Kochsalz und 0,2–0,5 *g* krystallisiertem Magnesiumchlorid in 400 cm^3 destilliertem Wasser 100 cm^3 8%iges Ammoniakwasser. Man rührt um und läßt die Mischung, lose bedeckt, 24^h stehen. Das klare Filtrat wird mit Schwefelwasserstoffwasser gesättigt, das Sulfid auf einem Filter gesammelt und, ohne auszuwaschen, samt diesem auf Ton (zuletzt bei 100°) getrocknet. Hierauf zerreibt man die harte Masse möglichst fein und glüht sie in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem weiteren Gefäß von feuerfestem Material steht, während 30′ in der vollen Hitze eines PERROTschen oder RÖSSLERschen Ofens. Verwendet man bei der Darstellung

anstatt Kochsalz und Chlormagnesium die entsprechenden Mengen Magnesiumsulfat und reines Kaliumchlorid, so ist der Effekt noch günstiger, während weder reines Alkalichlorid noch reines Magnesiumchlorid für sich allein als Zusatz genügen. Über eine weitere Vorschrift, unter Zusatz von Ammoniumwolframat als Katalysator, s. J. SCHMIDT (*B.* 55, 3988 [1922]).

Vorschriften (DUCCA, l. c.).

I. Sehr kräftig phosphorescierend:

1. Zinkammonsulfat	100,0	2. Zinkammonsulfat	100,0
Natriumchlorid	20,0	Natriumchlorid	20,0
Magnesiumchlorid	1,0	Magnesiumsulfat	1,0
Manganosulfat	0,02	Selendioxyd	0,02
(Schön goldgelbe Phosphorescenz)			
3. Zinkammonsulfat	100,0	4. Zinkammonsulfat	100,0
Natriumchlorid	20,0	Natriumchlorid	20,0
Magnesiumchlorid	1,0	Magnesiumsulfat	1,0
Zinnammonchlorid	0,02	Uranylnitrat	0,02

II. Nach Tageslichtbeleuchtung kräftig phosphorescierend:

1. Zinkammonsulfat	100,0	2. Zinkammonsulfat	100,0
Natriumchlorid	20,0	Natriumchlorid	20,0
Magnesiumsulfat	1,0	Magnesiumsulfat	1,0
Cadmiumsulfat	0,02	Kupferchlorür	0,02
(Gelbgrüne Phosphorescenz)			

Das hierzu verwendete Magnesiumsulfat muß durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt sein. Als Kaliumchlorid nimmt man ein reines, aus Kaliumchlorat bereitetes Präparat; das Natriumchlorid wird in bekannter Weise gereinigt, indem man es aus einer gesättigten Kochsalzlösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff fällt, diesen Vorgang mehrfach wiederholt und endlich das reine Salz mit *konz.* Salzsäure auswäscht.

Eigenschaften. Die SIDOTsche Blende ist meist eine schwach gelblich gefärbte, krystallinische Masse, welche durch Kathoden-, AUER-, Bogen- und Tageslicht leicht erregbar ist, ebenso durch BECQUEREL-Strahlen; durch letztere Eigenschaft unterscheidet sie sich von den Erdalkaliphosphoren. Sehr lebhaft und stark erregt wird die Blende insbesondere durch das Auftreffen von Kathodenstrahlen. Die hierdurch hervorgerufene Phosphorescenz ist derart stark, daß sie auch bei vollem Tageslicht weithin zu sehen ist (K. A. HOFMANN und W. DUCCA, l. c.). Ein mit radioaktivem Bleichlorid induziertes Silberblech macht die Blende im Dunkeln sichtbar. Durch blaues und grünes Glas wird die Wirkung der Sonnenstrahlen verstärkt, während gelbes und rotes Licht fast augenblicklich die Phosphorescenz auslöscht.

Verwendung. Die SIDOTsche Blende dient zur Herstellung von RÖNTGEN-Schirmen oder für den Nachweis stärkerer radioaktiver Materien. Auch in der Luminographie ist sie verwendbar (*Chem.-Ztg.* **1926**, 225). In den letzten Jahren ist sie hauptsächlich, mit einer radioaktiven Substanz gemischt, zur Herstellung selbstleuchtender Zifferblätter und Kompasse verwendet worden, und viele andere Instrumente der Wissenschaft kennt man, bei denen selbstleuchtende Stellen von großem praktischen Wert sind (*Journ. f. Gasbel.* **1918**, 61). Außerordentlich groß war der Bedarf an Radiumleuchtfarben im Kriege (G. BERNDT, *Chem.-Ztg.* **45**, 505 [1921]). Eine gute Leuchtfarbe enthält auf etwa 10 *g* Zinksulfid 1 *mg* Radium- bzw. Mesothoriumelement und reicht für 600—800 Zifferblätter von Taschenuhren aus. Nach einer Mitteilung der DEUTSCHEN GASGLÜHLICHT-AUER-GESELLSCHAFT, Berlin, kostet 1 *mg* Radiumelement etwa 70 $, 1 *mg* Mesothorium (bezogen auf die Gammastrahlung von 1 *mg* Radiumelement) 45 $. Radiothorium ist eigentlich kein Handelsartikel, da die herstellenden Firmen es im allgemeinen nur in eigenem Betriebe verarbeiten. Beschränkte Mengen dürfte man etwa zu 40—45 $ kaufen können. Die Preise haben im Laufe der Jahre erheblich geschwankt.

Die Lichtstärke einer radioaktiven Leuchtmasse kann bekanntlich photometrisch, u. zw. mit dem WEBERschen Photometer, bestimmt werden.

Im Handel erscheint die Anstreichmasse für Uhren unter den verschiedensten Namen, wie z. B. Toran, Paradium. Insbesondere wird sie auch kurzweg als Radiumleuchtmasse in den Tagesblättern und Zeitschriften angepriesen.

Gute Handelsware liefern die AUER-GESELLSCHAFT, Berlin; ferner die TORANGESELLSCHAFT, Berlin; SAUVAGÉ, Paris; A. G. ALCHEMIN, Wien.

Literatur: R. TOMASCHEK, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Bd. 4. Leipzig 1926. – PETER PRINGSHEIM, Fluorescenz und Phosphorescenz. Berlin 1928. – L. VANINO und S. ROTHSCHILD, Die künstlichen Leuchtfarben. Heidelberg (im Erscheinen begriffen). – Dissertationen: W. DUCCA, Über luminescierende Stoffe und die Radioaktivität des Urans. München 1905. – A. SCHLEEDE, Über die Bereitungsweise der SIDOT-Blende und die Darstellung und Phosphorescenz geschmolzenen Zinksulfides. Berlin 1920. *L. Vanino.*

Leuchtgas ist die technische Bezeichnung für ein Gas, das um seiner selbst willen durch trockene Destillation von Steinkohlen erzeugt und, gegebenenfalls mit anderen brennbaren (Wassergas, Generatorgas) oder sogar unbrennbaren Gasen (Rauchgas) vermischt, zum Beleuchten, Kochen und Heizen benutzt wird. Während des Krieges und auch noch in der Nachkriegszeit suchte man infolge Mangels an Steinkohlen diese teilweise durch andere Stoffe (Holz, Torf, Braunkohle, Ölschiefer) zu ersetzen, doch hat lediglich das anhangsweise abgehandelte Holzgas eine vorübergehende Bedeutung erlangt.

Geschichtliches. Die Entwicklung brennbaren Gases beim Erhitzen von Steinkohle unter Luftabschluß ist wahrscheinlich zuerst von BECHER, München (*E. P.* 214 [1681]) um 1680, später von HALES (1727) und CLAYTON (1739) beobachtet worden. Man legte ihr jedoch zunächst keine praktische Bedeutung bei, obgleich gelegentlich, z. B. bei DUNDONALD (1786) in Culross Abbey, rohes Kokereigas zu Beleuchtungszwecken diente. Erst im letzten Jahrzehnt des 18. Jahrhunderts setzten zielbewußte Versuche zur Darstellung und Verwendung des Kohlengases ein. Nach BOLSIUS (Het Gas **1901**, 136) scheint JAN PIETER MINCKELERS, geb. 1748 zu Maastricht, der erste gewesen zu sein, der Steinkohlengas im Dauerbetrieb erzeugte und zur Beleuchtung benutzte. Ihm folgte 1791 LEBON in Paris mit seiner Thermolampe und MURDOCK in Redruth (Cornwall), der 1792 sein Wohnhaus mit Gas beleuchtete; 1797 begann LAMPADIUS in Freiberg Versuche zur Erzeugung von Steinkohlengas, die im Jahre 1811 zur Errichtung des ersten Gaswerks auf dem europäischen Festlande führten (*Journ. f. Gasbel.* **1897**, 265). Schließlich sind noch die auf das gleiche Ziel gerichteten Arbeiten von HENFREY in Baltimore zu erwähnen.

Von allen diesen Forschern hatte nur MURDOCK (geb. 1754 zu Old Cumnock) dauernden Erfolg (MERKEL, William Murdock, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 390), u. zw. hauptsächlich deswegen, weil die Inhaber seiner Firma BOULTON & WATT seine Arbeiten zu würdigen wußten und er in SAMUEL CLEGG (geb. 1781 zu Manchester) einen äußerst befähigten Mitarbeiter fand. 1798 richtete MURDOCK die erste Gasbeleuchtungsanlage Englands in Soho bei Birmingham ein, konnte das neue Licht aber erst 1802, u. zw. anläßlich des Friedens zu Amiens, öffentlich vorführen. Von da an begannen BOULTON & WATT, später MURDOCK für eigene Rechnung Gasbeleuchtungsanlagen für Fabriken zu errichten. Ihre Erfolge ermutigten auch andere, sich dem neuen Gebiet zuzuwenden, und unter ihnen tat sich besonders ein Deutscher WINZER (WINSOR!) hervor, ein Industrieritter ersten Ranges, der, obgleich Laie, durch Flugschriften, Vorträge u. dgl. für das neue Licht warb und durch übertriebene Versprechungen die CHARTERED GASLIGHT AND COKE CO. mit königlichem Privileg von 1812 zustande brachte (s. auch *E. P.* 2764 [1804], 3113 [1808], 3200 [1809]). Letztere gewann CLEGG für sich, errichtete das Gaswerk Peterstreet in Westminster und eröffnete die erste Straßenbeleuchtung im Dezember 1813 durch Beleuchtung der Westminsterbrücke (SCHILLING, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 401). Von da an machte die Gasbeleuchtung in England schnelle Fortschritte, und 1823 waren bereits 52 englische Städte damit versehen.

In Deutschland kam das Gas nur langsam vorwärts. LAMPADIUS' bereits erwähnter Anlage in Freiberg folgte 1818 die Beleuchtung von DINNENDAHLS Schmiede in Essen mit Gas (MATSCHOSS, Franz Dinnendahl, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1903**, 590), während die Straßenbeleuchtung durch die 1824 in London gegründete IMPERIAL CONTINENTAL GAS ASSOCIATION eingeführt wurde. Diese eröffnete 1826 Gaswerke in Berlin und Hannover, 1838 in Aachen, 1841 in Köln und Frankfurt a. M. Entgegen diesen Bestrebungen, die Gasversorgung in private Hand zu legen, bemühte sich BLOCHMANN (geb. 1784 zu Meißen), unterstützt vom König von Sachsen, sie den Gemeindebehörden vorzubehalten. Er errichtete 1825 ein Gaswerk in Dresden, 1838 in Leipzig und 1847 in Berlin, sämtliche im Auftrag der Stadtverwaltungen (BLOCHMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1893**, 423). Die Erfolge übertrafen die Erwartungen ganz bedeutend und spornten auch andere Städte an, in gleicher Weise vorzugehen. Infolgedessen sind von den heutigen Gaswerken Deutschlands mehr als $^1/_4$ in behördlichem Besitz. 1859 wurde hauptsächlich auf Betreiben SCHILLINGS in München der Deutsche Verein von Gasfachmännern gegründet, der noch heute besteht und sich außerordentliche Verdienste um die Technik und Wirtschaft der Gasbeleuchtung erworben hat.

In Frankreich versuchte, wie bereits bemerkt, LEBON das Leuchtgas einzuführen, sein 1802 erfolgter Tod unterbrach jedoch die Arbeiten. Darauf gründete WINZER 1814 eine Gesellschaft und errichtete 1819 das erste Gaswerk in Paris. Dieses wurde von PAUWELS übernommen und zur Blüte gebracht. Im übrigen wurde die Gasversorgung in Frankreich von Engländern durchgeführt und blieb zum großen Teil in privater Hand.

Das erste Gaswerk in den Vereinigten Staaten von Amerika baute HENFREY 1802 in Baltimore. Der Aufschwung der Leuchtgasindustrie ging jedoch sehr langsam vor sich, so daß noch 1866 in ganz Amerika nicht so viel Gas wie in London erzeugt wurde. Infolge des Ölreichtums trat die Erzeugung von Leuchtwassergas (s. Wassergas) und Ölgas (s. d.) mehr und mehr in den Vordergrund und beherrscht noch heute die amerikanische Gasindustrie.

Die Zahl der Leuchtgaswerke Deutschlands betrug im Jahre 1909 1310 mit einer Jahreserzeugung von mehr als 2 Milliarden m^3; 1914 war die Jahreserzeugung bereits auf 3 Milliarden m^3 gestiegen.

Nach einem begreiflichen Rückgang der erzeugten Gasmengen haben wir heute wieder etwa 3½ Milliarden m^3 erreicht. Frankreich hat ungefähr 1000, Großbritannien 1700 Gaswerke. Bezüglich der geschichtlichen Entwicklung der technischen Einrichtungen und Verfahren s. die einzelnen Abschnitte.

Literatur: LEBON, Thermolampe, Paris 1899, deutsch von DAISENBERGER, Stadtamhof 1802; WINZLER, Die Thermolampe in Deutschland, Brünn 1803; ACCUM, A practical treatise on gas light, London 1815; PRECHTL, Anleitung zur zweckmäßigen Einrichtung der Apparate zur Erzeugung von Steinkohlengas, Wien 1817; LAMPADIUS, Praktische Abhandlung über das Gaslicht, Weimar 1819; PECKSTON, A practical treatise on the manufacture of coal gas, London 1821; MATTHEWS, A compendium of gaslighting, London 1827; PELOUZE, Traité de l'éclairage au gaz, Paris 1839; CLEGG, On the manufacture of coal gas, London 1841; D'HURCOURT, Traité de l'éclairage au gaz, Paris 1845; HUGHES, A treatise on gas works, London 1853; SCHILLING, Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung, München 1860; BOWDITCH, The analysis, technical valuation, purification and use of coal gas, London 1868; BLOCHMANN, Beiträge zur Geschichte der Gasbeleuchtung, Dresden 1871; KING, Treatise on coal gas, London 1878; SCHILLING, Zur Geschichte der Gasbeleuchtung in Bayern, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 378ff.; **1888**, 101ff; EINERT, Beitrag zur Geschichte der städtischen Gasfabriken in Dresden, Dresden 1890; BAUER, Die ersten Versuche zur Einführung der Gasbeleuchtung in Österreich, Wien 1891; Derselbe. *Joun. f. Gasbel.* **1919**, 265; LEYBOLD, *Gas- und Wasserfach* **1924**, 410; STAVORINUS, ebenda **1925**, 57.

Rohstoff zur Leuchtgasbereitung. Die ersten Versuche zur Darstellung von Leuchtgas wurden mit Steinkohle ausgeführt. PICKEL in Würzburg benutzte 1786 zum gleichen Zweck Knochen, LEBON 1791 Holz, während MINCKELERS, MURDOCK, LAMPADIUS und HENFREY wieder Steinkohle verwendeten. TAYLOR empfahl im *E. P.* 3929 (1815) tierische, pflanzliche und mineralische Öle, Fette, Bitumen, Harz und Knochen, LUSCOMBE im *E. P.* 5306 (1825) Harze, DINGLER Ölkuchen. 1823 stellte man in England aus Torf Leuchtgas her, seit 1824 in Schweden aus Pechöl, REIMANN schlug 1827 menschliche Fäkalien als Rohstoff vor, HOUZEAU-MUIRON benutzte 1843 Kammgarnabfälle, und PETTENKOFER arbeitete 1850 ein Verfahren zur Darstellung leuchtkräftigen Holzgases aus. Keiner dieser Vorschläge vermochte sich dauernd zu halten; man kehrte immer wieder zur Kohle zurück, die auch heute noch ausschließlich verwendet wird.

Obwohl jede fossile Kohle beim Erhitzen unter Luftabschluß brennbares Gas liefert, ist doch keineswegs jede zur Leuchtgasbereitung geeignet; für diese verlangt man vielmehr eine aschearme Kohle, die für 100 *kg* Kohlensubstanz mindestens 30 m^3 Gas von mehr als 5000 *Kcal.* und einen möglichst dichten, großstückigen Koks liefert. Infolgedessen fallen von vornherein alle anthrazitischen Steinkohlen und die meisten Braunkohlenarten aus; auch die zur Kokserzeugung dienenden Fett- oder Backkohlen und halbfetten Eßkohlen werden selten zur Gasgewinnung benutzt. Als eigentliche Gaskohlen verwendet man im allgemeinen nur sog. magere Gaskohle und Gas- bzw. Gasflammkohle, beides Arten, die geologisch jünger als die vorgenannten sind. Ausnahmsweise wird auch geologisch alte, böhmische Braunkohle benutzt.

Für die Elementarzusammensetzung regelrechter Gaskohlen fand die LEHR- UND VERSUCHSGASANSTALT des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern (*Journ. f. Gasbel.* **1909**, 725) folgende auf Steinkohle (wasser- und aschefrei) bezogene Grenzwerte:

100 Tl. enthielten	Gaskohle aus			
	Westfalen	Saargebiet	Sachsen	Schlesien
Kohlenstoff	82,63–87,30	80,60–86,98	81,70–84,27	81,30–84,49
Wasserstoff	4,81– 5,65	4,69– 5,56	5,11– 5,60	4,82– 5,52
Sauerstoff	5,32– 9,06	5,78–12,11	7,99–10,22	8,23–10,73
Schwefel	0,54– 3,65	0,29– 1,03	0,55– 1,94	0,28– 1,14
Stickstoff	1,35– 2,02	0,74– 1,66	1,36– 1,88	1,39– 1,93
Heizwert von 1 *kg*	7945–8295	7580–8231	7736–7918	7610–8011
Koks	66,20–73,95	63,46–69,70	58,80–63,30	64,22–68,10

Die Elementarzusammensetzung liefert jedoch keinen Anhaltspunkt für die Eignung einer Kohle als Gaskohle, insbesondere hat sich der Gehalt an sog. disponiblen Wasserstoff ($\% H - \frac{O}{8}$) als bedeutungslos herausgestellt.

Die Bewertung der Gaskohle kann im allgemeinen nur auf Grund einer betriebsmäßig ausgeführten Destillation geschehen. In neuerer Zeit hat man jedoch recht gute Methoden gefunden, um die Kohlen mittels laboratoriumsmäßiger Probedestillationen beurteilen zu können (GEIPERT, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 861; **1927**, 15; BUNTE und ZWIEG, ebenda **1921**, 629; s. auch SCHRAMM, *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 389; KNUBLAUCH, ebenda **1914**, 338; MEZGER und MÜLLER, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 793; BERTELSMANN, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 965; KOELSCH, *Ztschr. angew. Chem* **1930**, 310).

Da die Gaskohle eine Übergangsform ist, verwittert sie und oxydiert sich an der Luft, besonders unter dem Einfluß von Regen und Schnee. WOLFFRAM (*Journ. f. Gasbel.* **1906**, 433) stellte fest, daß englische Kohle, die während eines Winters im Freien gelegen hatte, an Gas 15% und an Ammoniak 50% weniger ergab als im frischen Zustande. BUNTE (*Journ. f. Gasbel.* **1914**, 450) verglich westfälische Kohle, die im Schuppen 3½ Jahre lang gelagert hatte, mit derselben Sorte, die ebensolange im Freien aufbewahrt worden war, und fand, das letztere einen viel schlechteren Koks als erstere gab. Die Oxydation mancher Gaskohlen verläuft so heftig, daß sie zur Erhitzung und Selbstentzündung führt. Die Ursache hierfür liegt teils in der Art der Kohlesubstanz, teils in der physikalischen Beschaffenheit. Grusige und feuchte Kohlen entzünden sich leichter als grobstückige und trockene. Sehr gefährlich ist die Lüftung der Kohle. Am besten werden Grus- und Stückkohlen getrennt in kleinen Haufen gelagert und ihre Innentemperatur durch Thermometer, die man in eingetriebene, unten zugeschweißte Gasrohre hinunterläßt, überwacht. Steigt die Temperatur über 50°, so muß die Kohle abgefahren und der Brandherd mit Lehmbrei erstickt werden. Die Lager sind stets zu bedachen. Am sichersten lagert man die Kohle unter Wasser, doch genügt es auch, wenn der Kohlenhaufen etwa 1 *m* tief in Wasser eintaucht. Ebenso hilft das Lagern in einer inerten Gasatmosphäre (CO_2).

Literatur: Allgemeines: GEINITZ, FLECK und HARTIG, Die Steinkohlen Deutschlands, München 1865; MIETZSCH, Geologie der Kohlenlager, Leipzig 1875; TOULA, Die Steinkohlen, Wien 1888; MUCK, Steinkohlenchemie, Bonn 1881; KUCKUK, Unsere Kohlen, Leipzig 1913; HINRICHSEN und TACZAK, Die Chemie der Kohle, Berlin 1916.

Über Gaskohlen: BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* 1888, 861; WILSON, *Journ. Gaslight* 1888, 521; WRIGHT, ebenda 1888, 169; HEGENER, *Journ. f. Gasbel.* **1895** 513; WUNDER, ebenda **1903**, 837; CONSTAM und SCHLAPFER, ebenda **1906**, 741; CONSTAM und KOLBE, ebenda **1908**, 669; **1909**, 770; ebenda **1906**, 973; BUNTE, ebenda **1910**, 777; OVARFORT, Teknisk Tidskrift **1924**, H. 15.

Gaskohlebewertung: BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 21; LEYBOLD, ebenda 1898, 777; DREHSCHMIDT, ebenda **1904**, 677; BROWN, *Journ. Gaslight* **1905**, Bd. 92, 305; EDWARDS, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 567; ST. CLAIRE-DEVILLE, ebenda **1905**, 946; **1909**. 725; OTT, ebenda **1909**, 1139; MENEGHINI, ebenda **1913**, 751; PORTER, Coal Age **1920**, 218; MEZGER und MÜLLER, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 669; BROTH, Ber. Iron and Steel Inst. **1920**; FLEISCH, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 196; KATTWINKEL, ebenda **1926**, 145.

Kohlenlagerung und Selbstentzündung: NEWBIGGING, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 975; KUNATH, ebenda **1892**, 114; **1893**, 474; LEWES, *Journ. Gaslight* **1892**, 488; *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 129; SÖHREN, ebenda **1900**, 885; MERZ, ebenda **1904**, 248; GRISWOLD, ebenda **1905**, 18; HABERMANN, ebenda **1906**, 419; WOLFFRAM, ebenda **1906**, 433; POHMER, ebenda **1907**, 929; RICHTERS, ebenda **1907**, 945; PARR und HAMILTON, ebenda **1908**, 779, 832; MEIER, ebenda **1908**, 1065; BUHLE, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 1908, 725; PRENGER, *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 793; MAHLER, ebenda **1910**, 836; DOBBELSTEIN, ebenda **1911**, 533; PARR und KRESSMANN, ebenda **1912**, 1155; NÜBLING, ebenda **1912**, 1193; BUNTE, ebenda **1914**, 450; JÄCKEL, ebenda **1919**, 41; MARTELL, *Kali* **1920**, 195; STOCK, Power **1920**. 522; STUTZER, *Naturwiss.* **1920**, 310, 407; HERMANNS, Ztschr. Dampfkessel u. Maschinenbetr. **1919**. 133; GRAHAM, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1924**, 79 T; *D. R. P.* KLÖNNE, 219 395; RANK 305 388.

Verhalten der Kohle bei der Entgasung. Das Leuchtgas wird durch trockene Destillation von Gaskohle bei 1000—1300° dargestellt. Neben den gasförmigen Stoffen treten bei der trockenen Destillation stets noch ein wässeriger und ein öliger (teeriger) Anteil auf, das Gaswasser und der Teer. In dem Destillationsgefäß bleibt ein fester Körper, der Koks, zurück.

Die Destillationserzeugnisse finden sich in der Kohle größtenteils nicht fertig gebildet vor, sondern sind das Endergebnis einer Reihe von Zerfalls- und Polymerisationsvorgängen. Manche der Erzeugnisse sind allerdings zum Teil bereits in der Kohle enthalten; so konnten DONATH und MANOUSCHEK (*Chem.-Ztg.* **1908**, 1271) aus Steinkohle mit Schwefelkohlenstoff Anthracen und Chrysen isolieren, die auch im Teer auftreten. Andere sind die Ergebnisse einfacher Spaltungen,

z. B. Fluoren und verwandte Stoffe. PICTET und RAMSEYER (*B.* **1911**, 2486) stellten durch Ausziehen von Steinkohle mit Benzol und durch Destillation bei 450° unter stark vermindertem Druck Hexahydrofluoren, PICTET und KAISER (*Chem.-Ztg.* **1916**, 211; *Compt. rend. Acad. Sciences* **163**, 358 [1916]) in gleicher Weise aus Saarkohlen 4 Kohlenwasserstoffe C_7-C_{10} der Reihe C_nH_{2n-4} und 2 Naphthene $C_{12}H_{24}$ und $C_{13}H_{26}$ her, deren wasserstoffärmere Grundformen ebenfalls im Teer vorkommen (s. auch DIMROTH und KERKOVIUS, *A.* **1913**, 120). Den Hauptbestandteil der Kohlesubstanz bilden nach BURGESS und WHEELER (*Journ. chem. Soc. London* **1911**, 649) jedoch Harz- und Gummistoffe sowie die Abbauprodukte der Cellulose (s. auch PARR, *Wasser u. Gas* **1912/13**, 118; CLARK und WHEELER, *Proceed. Chem. Soc.* **1913**, 250; DONATH, *Stahl u. Eisen* **1914**, 60). Aus den ersteren entstehen vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, die letzteren zerfallen in Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Die Paraffinkohlenwasserstoffe (abgesehen vom Methan) treten in nennenswerter Menge nur auf, wenn die Kohle bei sehr niedrigen Temperaturen destilliert wird. BURGESS und WHEELER (*Proceed. Chem. Soc.* **1910**, 210) fanden in einem solchen Fall Äthan, Propan und Butan, BÖRNSTEIN (*Journ. f. Gasbel.* **1906**, 627) konnte bei niedriger Temperatur feste Paraffine im Teer nachweisen, und JONES und WHEELER (*Journ chem. Soc. London* **1914**, 2562) erhielten im Vakuum bis 340° Teer mit 20—22% Äthylenkohlenwasserstoffen, 20% Naphthenen und flüssigen Paraffinen, 6—7,5% Phenolen und 3,5% aromatischen Verbindungen. Unterliegen diese ersten Spaltungsprodukte dem Einfluß hoher Temperatur, so gehen sie unter Wasserstoff- bzw. Methanabspaltung in aromatische Kohlenwasserstoffe über; Verbindungen der Fettreihe außer Methan und Äthylen kommen dann in den Destillationserzeugnissen nicht mehr vor. S. dazu auch: Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. I bis VIII, Berlin 1917—1927.

Beim Zerfall der Kohle unter dem Einfluß hoher Temperatur treten auch stets Stickstoff und Stickstoffverbindungen, Ammoniak, Cyanwasserstoff und organische Basen auf. Sie stammen offenbar aus den Proteinstoffen der Muttersubstanz. TERRES (*Chem.-Ztg.* **1915**, 73) vermutet, daß die Ursprungssubstanz den Stickstoff in Gestalt von Amino- und substituierten Aminoverbindungen enthalte; denn nach seinen Versuchen spalten nur diese beim Erhitzen Ammoniak ab. Nach seiner Ansicht tritt die gesamte Stickstoffmenge zunächst als Ammoniak aus, während die in den Destillationserzeugnissen neben Ammoniak auftretenden Stickstoffverbindungen und der freie Stickstoff das Ergebnis späterer Reaktionen sind. TERRES weist darauf hin, daß die mit organischen Lösungsmitteln erhaltenen Auszüge von Kohlen stets stickstoffreicher als die Muttersubstanz sind, kann jedoch im übrigen keine experimentelle Stütze für seine Anschauung beibringen. CHRISTIE (Inaug.-Diss. Aachen 1906) vertritt die Ansicht, daß ein Teil des Stickstoffs der Kohle als substituierte Ammoniumverbindung, entstanden aus Eiweißkörpern, Ammoniak abspalte. Da nun das Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen entsteht, müssen sich Körper verschiedener Struktur an seiner Bildung beteiligen (s. auch HARGER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1914**, 389).

Die nie fehlenden Schwefelverbindungen stammen zum Teil ebenfalls von den Proteinstoffen, teils aber auch aus Pyriten, die oft in der Kohle vorkommen. Der Schwefel tritt hauptsächlich als Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, daneben in Form organischer Verbindungen auf.

Die Art der entgasten Kohle hat auf die qualitative Zusammensetzung der Destillationserzeugnisse keinen Einfluß, macht sich dagegen bezüglich der quantitativen Zusammensetzung stark geltend. Außerdem beeinflußt sie die Zersetzungstemperatur in dem Sinne, daß letztere mit dem geologischen Alter der Kohle steigt. Die brennbare Substanz des Koks zeigt unter sonst gleichen Verhältnissen unabhängig von der Kohle auch annähernd die gleiche quantitative Zusammensetzung (CONSTAM und SCHLÄPFER, *Journ. f. Gasbel.* **1906**, 741).

Als erstes Zersetzungserzeugnis tritt stets Wasser auf, dessen Abspaltung aus Steinkohle nach BÖRNSTEIN (*Journ. f. Gasbel.* **1906**, 627) bei 200°, nach RAU und LAMBRIS (*Journ. f. Gasbel.* **1913**, 533) bereits unterhalb dieser Temperatur eintritt. Die beiden letztgenannten Forscher haben die Kohle im Stickstoffstrom in verschieden langer Zeit allmählich auf 1000° erhitzt und die stärkste Wasserbildung bei 400—650°, die obere Grenze der Wasserabspaltung bei 800° gefunden. Je sauerstoffreicher die Kohle war und je langsamer sie erhitzt wurde, umso größer war die Wassermenge. Die Unterschiede in der Wasserausbeute verschiedener Kohlen waren durch die Art der Kohle, nicht etwa durch mehr oder weniger starke Wassergasbildung bedingt. Sobald die Wasserabspaltung steigt, treten auch ölige Destillate, Teer, auf, deren Hauptbildungsperiode zwischen 300 und 500° liegt. Bei 350—450° beginnt die Entwicklung brennbarer Gase. Wie sich diese gestaltet, hat VIGNON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **155**, 1514) durch fraktionierte Destillation verschiedener französischer Steinkohlen gezeigt. Er hielt bei seinen Versuchen die Kohle im elektrischen Widerstandsofen jeweils so lange auf der betreffenden Temperatur, bis sie kein Gas mehr entwickelte, und steigerte erst dann die Temperatur bis zur nächsten Stufe. Die Gasentwicklung begann bei 350° und hörte bei 1200° auf. Nach diesem Verfahren gewann er z. B. aus 100 *g* Gaskohle bei:

	400°	600°	850°	1000°	1150°
Destillationsdauer . Stunden	3	5	3½	1	1
Gasmenge in *l*	5,0	10,0	5,5	7,1	5,0
Zusammensetzung des Gases in Prozenten:					
C_mH_n . . .	3,4	0,4	0,2	0,7	0,0
CH_4	84,3	59,82	7,18	5,66	0,0
CO_2 und andere saure Gase .	6,0	5,0	4,0	0,8	1,8
O_2	2,4	1,0	1,3	0,2	1,0
N_2 . . .	1,0	3,13	0,0	4,50	3,0
CO . . .	2,6	7,7	11,4	9,5	19,4
H_2	0,0	22,84	68,98	78,53	74,10

Daraus ergeben sich folgende absolute und prozentuale Mengen:

	400°		600°		850°		1000°		1150°		Summe cm^3
	cm^3	%	cm^3	%	cm^3	%	cm^3	%	cm^3	%	
C_mH_n . . .	170	62,7	40	14,8	11	4,1	50	18,4	0	0	271
CH_4 .	4215	38,3	5982	54,4	395	3,6	402	3,7	0	0	10 994
CO_2 u. s. w	300	24,9	500	41,6	256	21,3	57	4,7	90	7,5	1 203
O_2	120	33,6	100	28,1	72	20,1	14	3,9	50	14,0	356
N_2 . . .	50	4,3	313	26,7	331	28,4	326	27,8	150	12,8	1 169
CO .	130	4,1	770	24,2	628	19,8	674	21,3	970	30,6	3 172
H_2	0	0	2284	14,8	3794	21,6	5570	36,5	3705	24,1	15 359
Zusammen .	4985	15,3	9989	30,7	5486	16,9	7099	21,8	4965	15,3	32 524

Die Abspaltung der schweren Kohlenwasserstoffe geschieht also vorwiegend bis 400°, die des Methans bis 600°, während Kohlenoxyd mit steigender Temperatur bis zum Ende der Destillation zunimmt. Der Wasserstoff tritt erst bei 600° auf. Seine Menge steigt bis 1000° und fällt darauf wieder ab. VIGNON hat mehrere Kohlen in dieser Weise destilliert und stets die gleichen Ergebnisse erhalten. Bei der gewöhnlichen Art der Entgasung durch Einführen der Kohle in die bereits hocherhitzte Retorte verwischen sich diese Unterschiede naturgemäß etwas, da ein Teil der erstentstandenen Erzeugnisse weiter zerfällt; jedoch bleibt im großen und ganzen das Gesagte auch dafür gültig (BRONN, Von den Kohlen und den Mineralölen. **1929**, 7/8).

Die Beschaffenheit des Teers hängt ebenfalls in erster Linie von der Temperatur ab. Die ersten Versuche hierüber machte WRIGHT (*Journ. f. Gasbel.* **1888**, 507) mit einer Yorkshire-Backkohle und fand, daß mit steigender Temperatur das *spez-*

Gew. und der Gehalt des Teers an freiem Kohlenstoff zunahmen. Er bestimmte die Temperatur nicht als solche, sondern benutzte die Destillationsdauer als Maß. So ergaben seine Versuche z. B.:

Zur Entgasung erforderliche Zeit	Gas fur 1 m^2 Retortenflache	*spez. Gew.* des Teers	Freier *C* im Teer
8h	15,240 m^3	1,084	8,69%
7h	18,897 „	1,103	11,92%
6h	27,736 „	1,149	15,53%
5h	40,537 „	1,204	24,67%

Damit steht im Einklang, daß mit steigender Temperatur der Gehalt des Teers an Paraffinen und leichten Ölen fiel und der Siedepunkt stieg.

Die Art der Kohle macht sich bezüglich der Teerbeschaffenheit ziemlich stark geltend. Manche Kohlen geben von vornherein wenig leichte Öle, so daß man bei hohen Temperaturen viel Dickteer erhält und mit Steigrohrverstopfungen zu kämpfen hat. Auch neigt in solchen Fällen das Gas dazu, Naphthalin abzuscheiden. Ein derartiges Verhalten findet man vornehmlich bei englischen, seltener bei westfälischen Kohlen; bei schlesischen und schottischen kommt es gar nicht vor (DREHSCHMIDT, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 677; GEIPERT, ebenda **1909**, 253; KÖRTING, ebenda **1910**, 1). Kohlen, die wenig leichte Öle geben, darf man daher nicht bei hoher Temperatur entgasen, sondern destilliert sie besser längere Zeit bei niedriger Temperatur. Noch vorteilhafter ist es, sie mit schlesischen oder schottischen Kohlen zu mischen, dann lassen sie sich bei hoher Temperatur in kurzer Zeit abtreiben.

Der Stickstoff der Kohle findet sich nach der Entgasung unter den verschiedensten Gestalten in den Destillationserzeugnissen wieder. Der Koks enthält ihn scheinbar in Form von Nitriden (TERRES, *Chem.-Ztg.* **1915**, 73), im Teer und Gaswasser kommen verschiedene Stickstoffbasen vor, im Gaswasser und im Gas findet man Ammoniak- und Cyanverbindungen und im Gas elementaren Stickstoff. KNUBLAUCH (*Journ. f. Gasbel.* **1883**, 440) stellte z. B. nebenstehende Verteilung in Prozenten des ursprünglichen Stickstoffs fest (s. auch FOSTER, *Journ. Gaslight* **1882**, 1081). Für das Auftreten von Ammoniak und Cyanwasserstoff fand DREHSCHMIDT (*Journ. f. Gasbel.* **1904**, 677) beim Entgasen von 68 Kohlen nebenstehende Grenzwerte:

	Westfalische Kohle 1.	Westfalische Kohle 2.	Saarkohle
Im Koks	30,0%	35,6%	63,9%
„ Gas	55,0%	47,1%	16,1%
Als Ammoniak	11,9%	14,1%	15,9%
„ Cyan	1,8%	1,8%	4,1%
Im Teer	1,3%	1,4%	

Vom Gesamtstickstoff der Kohle erschienen als:

Kohle aus	NH_3	*HCN*	zusammen
Westfalen	11,3–17,0%	2,3–4,2%	13,8–20,1%
Schlesien	11,1–20,4%	1,6–3,0%	13,1–23,2%
England	11,2–25,0%	1,7–4,4%	13,4–27,0%

Die Verteilung des Stickstoffs ist von dem Stickstoffgehalt der Kohle unabhängig, wird aber von ihrem Alter wesentlich beeinflußt. MAYER und ALTMAYER (*Journ. f. Gasbel.* **1907**, 25) fanden bei der gleichen Destillationstemperatur (800°) folgende Verteilung des Stickstoffs:

	Braunkohle Ilsede III	Gaskohle Heinitz	Kokskohle Ilsede II	Kokskohle Ilsede I
Im Koks	48,15	65,20	74,81	78,21
Als NH_3	17,89	21,70	15,54	15,28
„ *HCN* und im Teer	22,13	3,67	1,07	0,10
Freier *N*	11,83	9,43	8,58	6,41
Koksausbeute	43,53	65,50	70,75	77,76

Es wurde also umsomehr Stickstoff flüchtig, je jünger die Kohle war. Versuche von CHRISTIE (Inaug.-Diss. Aachen 1906) zeigen sogar, daß das Verhältnis des im Koks verbleidenden Stickstoffs zur Koksausbeute nahezu konstant ist; denn der Verfasser erhielt bei langsamer Destillation:

	Torf Bremen	Gaskohle Yorkshire	Gaskohle Konsolidation	Fettkohle Aachen	Anthrazit Aachen
Koksausbeute . . .	31,74	64,48	68,57	77,32	94,80
vom Gesamt-N:					
im Koks	24,02	42,63	43,60	54,03	63,64
als NH_3	40,28	29,45	29,07	33,78	25,85
sonst flüchtig . .	35,70	27,92	27,33	12,19	10,51
% N im Koks für 1% Koksausbeute	0,76	0,66	0,64	0,70	0,67

Für den Anthrazit lag der Beginn der Ammoniakentwicklung bei 450°, für die übrigen Brennstoffe bei 350°. Die Hauptentwicklung fand bei allen zwischen 500 und 700° statt, doch entstand noch oberhalb 880° Ammoniak.

Den Einfluß der Temperatur haben MAYER und ALTMAYER (*Journ. f. Gasbel.* **1907**, 25) sehr sorgfältig studiert. Sie entgasten Kohle im elektrischen Ofen bei 600—900° und 3^h Erhitzungsdauer. Aus einer Saarkohle Heinitz mit 1,13% N_2 erhielten sie auf diese Weise z. B.:

Temperatur	Anheizdauer Minuten	Stickstoff in % des Gesamtstickstoffs: im Koks	im NH_3	als Element	im Rest (Cyan, Teer)	Koksausbeute %	% N im Koks
600°	30	72,4	10,6	5,13	11,87	69,6	1,18
700°	40	70,1	19,6	7,98	2,32	68,1	1,16
800°	54	65,2	21,7	9,43	3,67	65,5	1,125
900°	75	62,1	20,8	15,61	1,49	65,0	1,08
und während der Anheizdauer							
bis 600°	30	86,8	7,4	5,8		70,6	1,39
„ 700°	40	76,9	14,2	8,9		69,0	1,26
„ 800°	54	70,3	20,4	9,3		66,5	1,19
„ 900°	75	66,4	20,7	12,9		65,8	1,14

Ihre Ergebnisse sind in Bd. **I**, 351, Abb. 119, im Schaubild dargestellt.

Zur Steigerung der Ammoniakausbeute kann man einerseits die Ammoniakbildung erhöhen, andererseits das entstandene Ammoniak durch Verringern seines Partialdrucks erhalten. Um die Ammoniakbildung zu verstärken, bedient man sich des von DUMAS 1831 entdeckten, von VARRENTRAPP und WILL (*A.* **39**, 257) ausgebildeten Verfahrens der Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen durch Erhitzen mit organischen Basen. KNAB (*B.* 8, 180) hat bereits 1875 vorgeschlagen, Kohle mit Kalk gemischt zu destillieren. PLAYFAIR (*E. P.* 3977 [1882]) empfiehlt statt des Kalkes Natronkalk, und COOPER (*E. P.* 5713 [1882]) schlägt den Zusatz von $2^1/_2$% Kalk vor. KNUBLAUCH (*Journ. f. Gasbel.* **1887**, 55) und SCHILLING (ebenda **1887**, 661) haben das Verfahren geprüft und wechselnde Werte erhalten. FURTH (*Wasser u. Gas* **1912**, 221) hat jedoch gezeigt, daß man stets eine Vermehrung des Ammoniaks erzielt, wenn man das Kalkhydrat in Pulverform der gepulverten Kohle innig beimischt. Die vermehrte Ammoniakbildung rührt nach SALM (RAU, *Stahl u. Eisen* **1910**, Nr. 29) von der Spaltung flüchtiger organischer Basen her, die Stickstoffverbindungen des Koks werden dadurch nicht berührt. Letztere lassen sich durch Behandeln des glühenden Koks mit Wasserdampf völlig in Ammoniak verwandeln (MAYER und ALTMAYER, *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 49; s. auch Kraftgas, Bd. **VI**, 794).

Den Schutz des entstandenen Ammoniaks vor dem Zerfall bewirkt man durch Destillieren der Kohle in einem Gasstrom. BLASS (*Journ. f. Gasbel.* **1904**, 986) konnte z. B. die Ammoniakausbeute durch Destillieren im Wassergasstrom um 63% steigern; MAYER und ALTMAYER (l. c.) fanden auch im Stickstoffstrom eine Zunahme (s. auch Ammoniak, Bd. **I**, 351).

Ein Teil des Ammoniaks geht beim Hinstreichen über den glühenden Koks in der Retorte stets in Cyanwasserstoff über; infolgedessen tritt letzterer erst in der Mitte der Vergasungszeit auf. Hohe Temperatur begünstigt die Cyanbildung (BERGMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1896**, 117; VOERKELIUS, *Chem. Ztg.* **1909**, 1025), Wasserdampf wirkt verseifend (s. auch Cyanverbindungen, Bd. **III**, 469 ff.).

Der Schwefel der Kohle geht bei der Destillation ebenso wie der Stickstoff zum Teil in flüchtige Verbindungen über, zum Teil bleibt er im Koks zurück. An ersteren treten im Teer aromatische, schwefelhaltige Körper, im Gase Mercaptane, im übrigen und weit überwiegend Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf. Nach WRIGHT (*Journ. f. Gasbel.* **1888**, 507) verteilt sich der Schwefel folgendermaßen:

im Koks . .	44,7 %	des Gesamtschwefels
„ Teer . . .	3,49 %	„ „
„ Gaswasser .	7,56 %	„ „
„ Gas . . .	44,18 %	„ „

Jedoch hängt die Art der Verteilung sowohl von der Kohlenart wie von der Temperatur ab. Steigt letztere, so fällt der Schwefelgehalt des Koks, gleichzeitig nimmt die Menge des Schwefelkohlenstoffs, da dieser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf glühenden Kohlenstoff entsteht, entsprechend zu (WRIGHT, l. c.). WITZECK (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 21 ff.) fand bei der Destillation von englischer und Saarkohle die in Abb. 159 dargestellte Entwicklung der flüchtigen Schwefelverbindungen in bezug auf die Entgasungsdauer. Darnach erreicht die Schwefelwasserstoffabspaltung schon nach der ersten Viertelstunde ihren Höhepunkt, während der Höchstpunkt der Schwefelkohlenstoffbildung viel später liegt. Im ganzen findet man etwa 94—97 % des vergasbaren Schwefels als Schwefelwasserstoff, den Rest als organische Verbindungen.

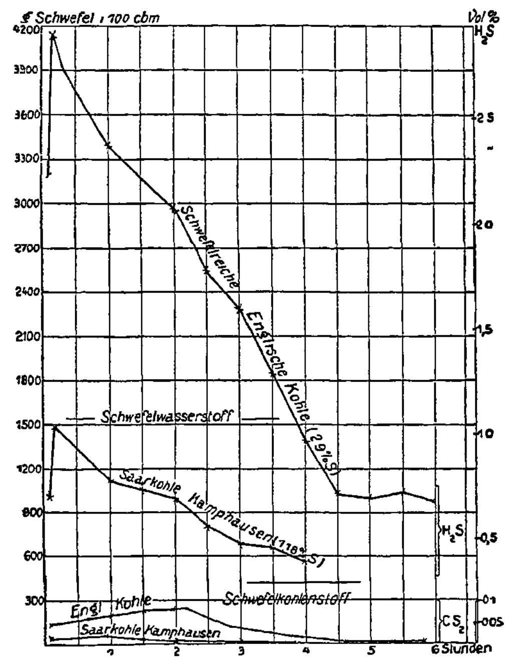


Abb. 159. Entwicklung der Schwefelverbindungen während der Entgasung.

Neben der Temperatur hat, wie gesagt, auch die Kohlenart Einfluß auf die Menge des vergasbaren Schwefels. Nach DREHSCHMIDTs Versuchen mit 68 Gaskohlen (*Journ. f. Gabel.* **1904**, 677) waren vom Gesamtschwefel der Kohle vergasbar:

bei	von	bis	im Mittel
englischen Kohlen	9,4 %	57,3 %	40,4 %
westfalischen Kohlen	30,5 %	81,4 %	50,8 %
schlesischen Kohlen . . .	24,0 %	60,6 %	43,5 %

POWELL untersuchte das Verhalten des Schwefels bei der Entgasung (Gas World **1921**, Coking Section, S. 63) und fand für eine Tennesseekohle mit 4,25 % *S* folgende Werte:

	Entgasungstemperatur in °					
	Rohkohle	300	400	500	600	1000
Pyritschwefel	1,75 %	1,75 %	1,42 %	0,31 %	—	—
Sulfatschwefel	0,71 %	0,55 %	0,44 %	0,01 %	0,01 %	—
Org Schwefel . . .	1,79 %	1,63 %	1,51 %	1,70 %	1,87 %	1,81 %
Sulfidschwefel	—	0,13 %	0,44 %	0,93 %	0,82 %	0,84 %
S als H_2S	—	0,19 %	0,39 %	1,20 %	1,39 %	1,44 %
Teerschwefel	—	—	0,05 %	0,10 %	0,16 %	0,16 %
	4,25 %	4,25 %	4,25 %	4,25 %	4,25 %	4,25 %

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten FOERSTER und GEISLER (*Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 193).

Der zur Destillation der Kohle erforderliche Wärmeaufwand ist gering, wird jedoch durch die zur Erhitzung der Masse auf die Destillationstemperatur notwendige Wärme bedeutend erhöht. Der Gesamtaufwand beträgt nach BLASS (*Journ. f Gasbel.* **1904**, 986) mindestens 300 *W. E.* für 1 *kg* Kohle, wovon etwa 280 *W. E.* zum Anwärmen dienen.

Die Verteilung der Verbrennungswärme der Kohle in den Destillationserzeugnissen ist von verschiedenen Forschern studiert worden.

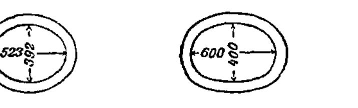
Während MAHLER (Études sur les combustibles, Paris 1892, 74) für eine Kohle von Commentry einen Wärmeverlust von 3,5% fand, erhielt POOLE (Amer. Gaslight J. **1898**, H. 4) bei amerikanischen Kohlen 3,7%. Die umfangreichsten Versuche auf diesem Gebiet haben CONSTAM und KOLBE (*Journ. f. Gasbel.* **1908**, 696; **1909**, 770) mit Kohlen aller Arten angestellt, wobei sie Verluste von 2,2—7,2% ermittelten. Es scheint, als ob diese Verluste auf exotherme Reaktionen zurückzuführen sind (TERRES und MEIER, *Gas- und Wasserfach* **1928**, 457, 490, 519).

Die Öfen. MURDOCH verwendete bei seinen ersten Versuchen zur Steinkohlengaserzeugung eiserne, mit Kohle gefüllte Tiegel mit Gasabzugrohr, die in einer Rostfeuerung standen, ging aber sehr bald erst zu schrägliegenden, dann zu waagrechten Eisenretorten über. Die waagrechte Lage der Retorten war bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts alleinherrschend und ist auch heute, vor allem in kleineren Werken, noch weit verbreitet. Die Anwendung feuerfesten Tons an Stelle von Eisen zur Herstellung der Retorten wurde zuerst von GRAFTON *E. P.* 4483 (1820) vorgeschlagen und tauchte noch mehrfach in späteren *E. P.* auf, z. B. in Nr. 4832 (1823) von MALAM, 6333 (1932) von SPINNEY u. s. w.; doch kam sie erst um 1850 zur allgemeinen Einführung und behauptete von da ab in England allein das Feld, während sich die eisernen Retorten in Deutschland noch einige Jahre länger hielten und erst um 1860 als erledigt anzusehen sind. Der ursprünglich kreisrunde Querschnitt der Retorten wurde bereits von MALAM durch den eines liegenden Ovals und durch die ⌓-Form ersetzt, die beide bis heute beibehalten worden sind. Man vereinigte anfänglich 2, später 5 Retorten in einer Feuerung. Versuche mit einzelnen Großraumretorten blieben zunächst erfolglos. Man baute dann je nach Bedarf 3—9 Retorten in einen Ofen ein, was sich bis in die neueste Zeit erhalten hat.

Nach Einführung der Tonretorten setzten Bestrebungen ein, die Rostfeuerung durch Gasfeuerung zu ersetzen. Die ersten derartig betriebenen Öfen wurden 1856 in Wasseralfingen errichtet und mit Hochofengas geheizt. 1862 begannen die GEBRÜDER SIEMENS ihre Versuche mit Regenerativretortenöfen und Generatorfeuerung in London, 1864 in Paris; französische Ingenieure bildeten die Erfindung weiter aus, doch wurde sie erst lebensfähig, als sich in den Sechziger- und Siebzigerjahren deutsche Fachmänner, wie LIEGEL (1866), OECHELHÄUSER, HASSE, vor allem aber SCHILLING und BUNTE damit beschäftigten. Den beiden Letztgenannten verdanken wir den um die Mitte der Siebzigerjahre entstandenen Münchner Generatorofen, der mit wenigen Abänderungen bis heute beibehalten worden ist.

Im Jahre 1884 gab COZE seinen Ofen mit schrägliegenden Retorten bekannt. Nachdem dieser die Kinderkrankheiten überwunden hatte, fand er eine gute Verbreitung und ist noch jetzt in Gebrauch. Der Ofen mit senkrechten Retorten wurde von der DEUTSCHEN KONTINENTAL-GASGESELLSCHAFT und BUEB 1901 gebaut; im gleichen Jahr entstand auch der Kammerofen von RIES. Im Jahre 1905 kam der Ofen mit senkrechten Retorten für ununterbrochenen Betrieb von WOODALL und DUCKHAM hinzu. Etwa um die gleiche Zeit begann man, das Überschußgas der Kokereien in großem Maßstabe zur Gasversorgung zu verwenden; die ersten diesbezüglichen Versuche gehen jedoch bis zum Jahre 1899 zurück und wurden von SCHNIEWINDT in Boston ausgeführt.

Die Retorten unserer heutigen Öfen werden aus hochfeuerfestem Ton, der bei SEGER-Kegel 34 schmilzt, und aus Schamottebruch hergestellt. Die waagrechten und schrägen fertigt man aus einem Stück; die senkrechten werden aus 2—3 Tl., die ineinandergefalzt sind, zusammengesetzt. Abb. 160 zeigt die gebräuchlichen Querschnitte waagrechter, Abb. 161 die Quer- und Längsschnitte schräger Retorten. Heutzutage setzt man die Retorten auch aus Silicasegmenten zusammen. Aus Abb. 161 erkennt man, daß die schrägen Retorten nach vorn (unten), der Entladeseite zu, kegelförmig erweitert werden, damit der Koks beim Entleeren besser rutscht. Ihre Neigung gegen die Waagrechte beträgt 32°. Senkrechte Retorten sind von rechteckigem Querschnitt mit ausgerundeten Ecken und erweitern sich nach unten ziemlich stark. Die schrägen und senkrechten Retorten werden stets an beiden Enden mit eisernen Mundstücken versehen, während die waagrechten bei kleinen Öfen auf einer Seite durch einen feuerfesten Boden abgeschlossen sind und dann nur ein Mundstück besitzen. Derartige Mundstücke mit selbstdichtendem sog. Mortonverschluß für waagrechte und schräge Retorten sind in den Abb. 162 und 163 dargestellt. Sie sind mit einem Gasabzugstutzen ausgestattet, an den das Steigrohr angeschlossen wird.



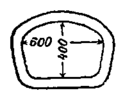


Abb. 160. Gebräuchliche Querschnitte waagrechter Retorten.

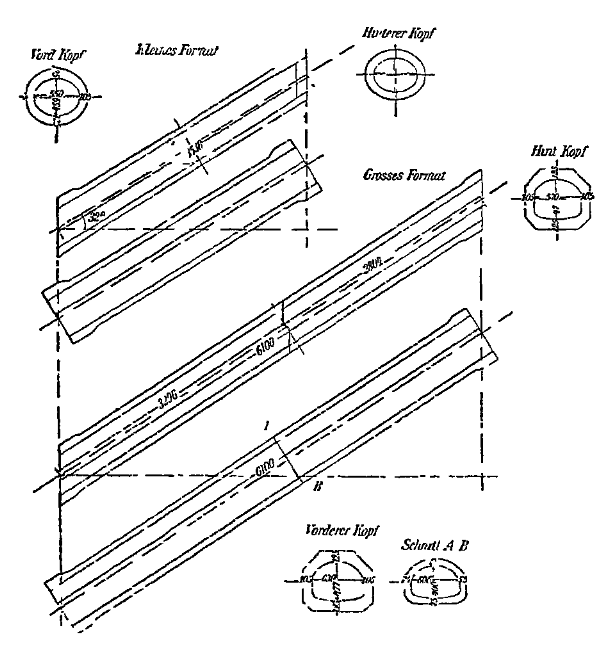


Abb. 161. Gebräuchliche Längs- und Querschnitte schräger Retorten.

Die Heizung der kleinsten Öfen, wie sie zu Versuchszwecken benutzt werden, geschieht meist mittels Rostfeuerungen. Billige Öfen für kleine Gaswerke und solche, deren Untergrund unter hohem Grundwasserstand leidet, versieht man gewöhnlich mit Flachgeneratorfeuerung, mittlere Werke mit Halbgeneratoren, beides Feuerungen, die sich von der gewöhnlichen Rostfeuerung nur durch die Tiefe des Herdes und eine mehr oder weniger gut ausgebildete Luftvorwärmung unterscheiden.

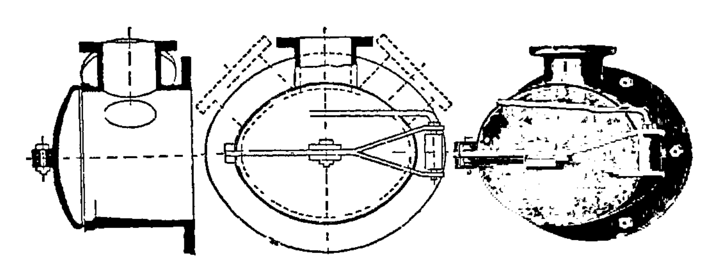


Abb. 162. Mundstück mit Mortonverschluß für waagrechte Retorten.

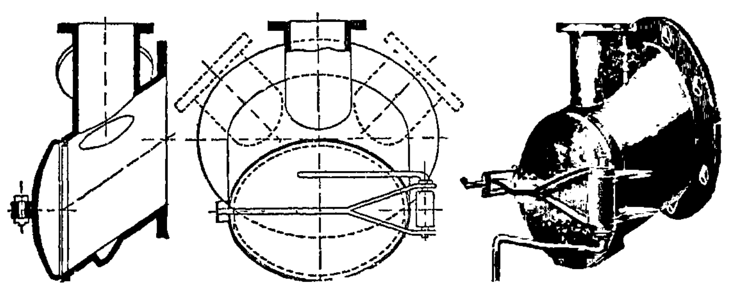


Abb. 163. Mundstück mit Mortonverschluß für Schrägretorten.

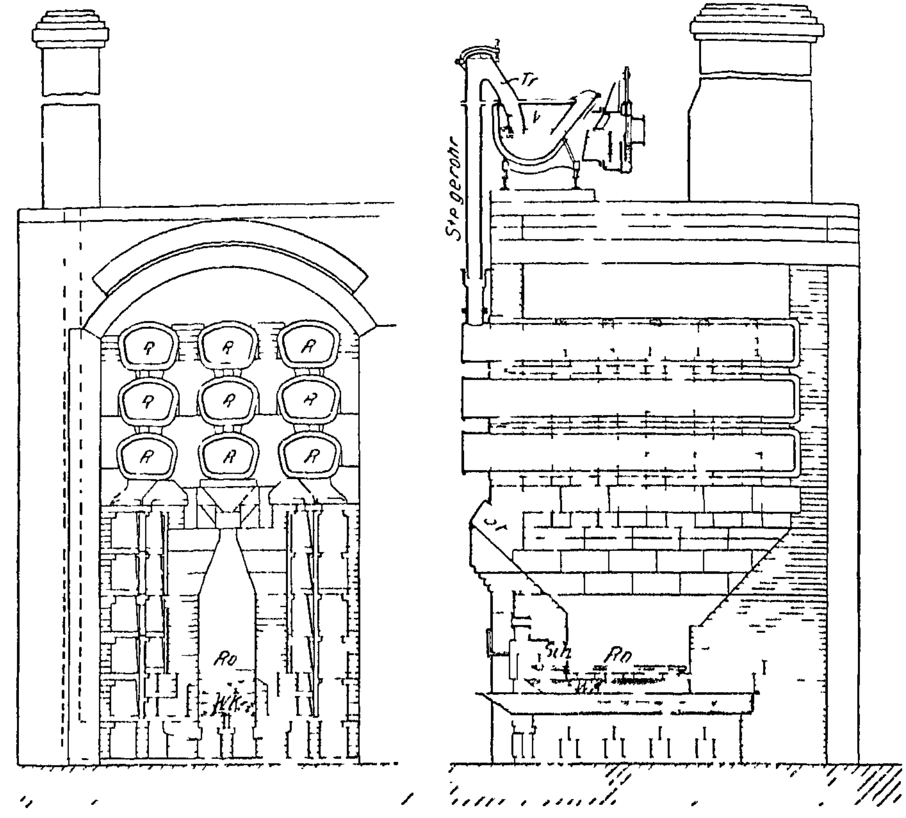


Abb 164 Ofen mit 9 Retorten und eingebautem Gaserzeuger *R* Retorten; *Ro* Rost; *WK* Wasserkasten; *Sch* Schüröffnung; *GFl* Generatorfüllloch; *Tr* Tauchrohr; *V* Vorlage.

Beträgt die Gaserzeugung eines Werkes mehr als 700 000 m^3 jährlich, so pflegt man Öfen mit Vollgeneratoren anzuwenden. Einen solchen Ofen mit 9 einseitig geschlossenen Retorten und eingebautem Gaserzeuger sehen wir in Abb. 164 im Quer- und Längenschnitt. Der Gaserzeuger liegt in der Mitte; zu beiden Seiten befinden sich die Kanalsysteme, in denen Feuergase und Luft zum Wärmeaustausch aneinander vorbeigeführt werden, und darüber erhebt sich der eigentliche Heizraum mit den Retorten. Unter dem Rost des Gaserzeugers liegen Wasserschiffe *WK* mit ständigem Zufluß, die von den Rauchgasen geheizt werden und den Dampf zum Betrieb der Gaserzeuger liefern. Das in den Retorten entstehende Gas strömt durch die Steigrohre aufwärts und sammelt sich nach Überwinden einer geringen Tauchung in der Vorlage, die es zur Reinigungsanlage führt. Die Retorten solcher Öfen haben, wenn sie einseitig geschlossen sind, 3 bis 3,5 *m* Länge; beiderseits offene, sog. durchgehende Retorten werden in Längen bis 6 *m* ausgeführt.

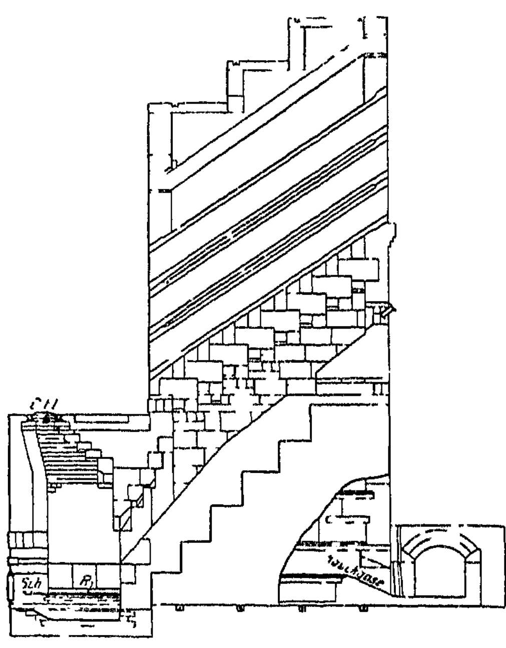


Abb. 165. Ofen mit Schrägretorten und vorgebautem Generator *GFl* Generatorfüllloch; *Sch* Schüröffnung; *R* Rost.

Die Schrägretortenöfen, deren einer in Abb. 165 wiedergegeben ist, unterscheiden sich von den vorbesprochenen nur durch die Lage der Retorten. Der Gaserzeuger liegt vor dem Ofen, die Anlage zur Luftvorwärmung ist infolge des großen verfügbaren Raumes recht umfangreich. Die Retorten haben 4–6,3 *m* Länge; doch bevorzugt man größere Längen als 4 *m*, da der Ofen dadurch im Verhältnis zu seiner Leistung billiger wird.

Abb. 166 zeigt den Schnitt durch ein Ofenhaus mit senkrechten Retorten nach BUEB. Der Ofen ruht auf Pfeilern, um die Entleerung der Retorten zu ermöglichen, und enthält 10 bis 18 Retorten. Der Gaserzeuger ist an den Ofen angebaut und hat einen so großen Fassungsraum, daß er täglich nur einmal beschickt zu werden braucht. Die Gase verbrennen im unteren Teil des Ofens, ziehen, die Retorten umspülend, aufwärts und fallen oben in die Winderhitzung ein. Die 5 *m* langen Retorten fassen 600 *kg* Kohle, d. i. mehr als doppelt soviel wie die längsten waagrechten und schrägen Retorten. Ähnliche Öfen sind von PINTSCH-BOLZ und von LENGERSDORFF & CO. angegeben und gebaut worden. Öfen mit senkrechten Retorten für ununterbrochenen Betrieb werden vornehmlich von WOODALL und DUCKHAM, GLOVER und WEST, von KOPPERS u. a. gebaut.

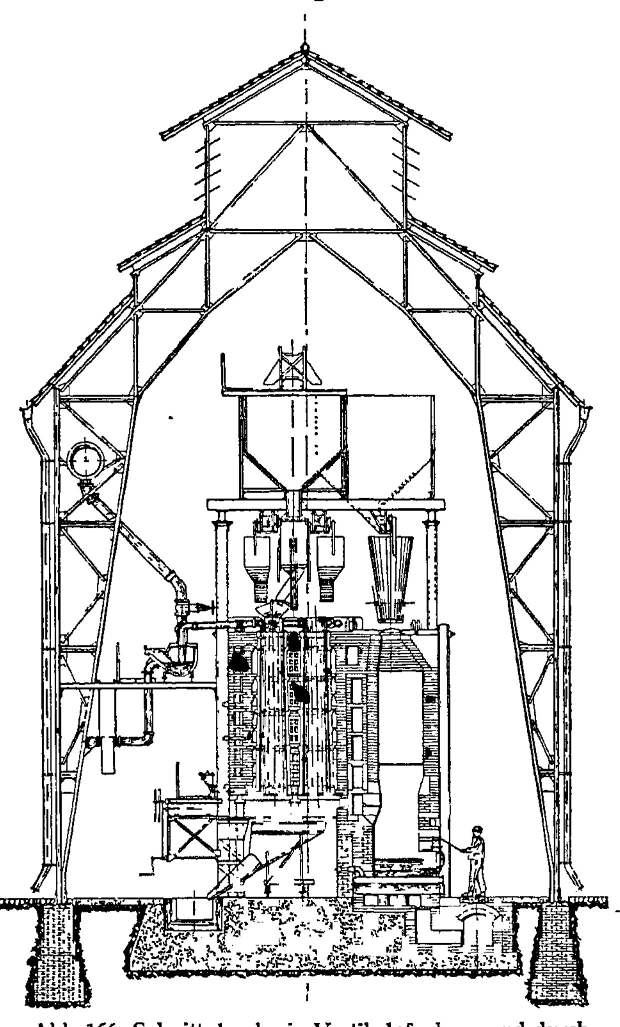


Abb. 166. Schnitt durch ein Vertikalofenhaus und durch einen Ofen mit 10 stehenden Retorten.

Die Kammeröfen werden mit schrägen, waagrechten und senkrechten Kammern gebaut. Der verbreitetste Ofen ersterer Art, der Münchener Kammerofen von RIES, ist in Abb. 167 dargestellt. Er hat naturgemäß sehr viel Ähnlichkeit mit den Schrägretortenöfen. Die aus einzelnen ineinandergefalzten Steinen erbaute Kammer faßt je nach Größe 3000 bis 7000 *kg* Kohle und wird nur von der Seite aus geheizt. Das Gas zieht durch 2 Steigrohre ab und wird der Vorlage ohne Tauchung zugeführt. Nur während des Entleerens und Beschickens stellt man die Tauchung durch Hochziehen von Überschubrohren her. Das Laden geschieht durch Einlaufenlassen der Kohle aus Bunkern. Beim Entleeren wird der Kokskuchen durch eine Ausdrückmaschine in Bewegung gesetzt und rutscht in einen Kübel, in dem er durch Eintauchen in Wasser gelöscht wird. Gewöhnlich erhält jeder Ofen mit 3 Kammern seinen eigenen Gaserzeuger, doch pflegt man heute mehr und mehr Kammeröfen von Zentralgeneratoranlagen aus mit Heizgas zu versehen. Die waagrechten Kammeröfen stimmen in ihrem Bau im allgemeinen mit den Destillationskoksöfen überein (s. Kokerei, Bd. **VI**, 679). Die Vertikalkammeröfen leiten sich von den

Vertikalretortenöfen ab. In Abb. 168 ist ein diskontinuierlicher und in Abb. 169 ein kontinuierlich betriebener Vertikalkammerofen von Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Bochum, dargestellt.

Beide Ofenarten werden sowohl als Rekuperativ- und Regenerativ- sowie auch als Verbundöfen gebaut. Sie können daher mit Stark- oder Schwachgas oder einem Gemisch aus beiden betrieben werden, wobei je nach Bedarf einzelne Wände auf verschiedene Heizgasarten eingestellt sind.

Bei dem regenerativ beheizten, diskontinuierlich betriebenen Vertikalkammerofen (Abb. 168) wird die Kohle aus dem Kohlenbunker *1* durch einen gasdichten Drehschieber *2* in den Einlaufkasten *3* über der Kammer eingeschleust und sinkt in der Kammer *4*, je nachdem Koks ausgetragen wird. Die Kohle wird in den Kammern entgast unter gleichzeitiger Bildung von Wassergas, welches mit dem Destillationsgas durch das Steigrohr *6* in die Vorlage *7* abgeführt wird. Kann das Gas wegen zu dichter Lagerung der Kohle am Kopfe der Kammer nicht nach *6* und *7* gelangen, so sorgt ein Rohr *5* für Abzug des Gases. Unter den Kammern befinden sich ein wassergekühlter Mantel und der Koksbehälter *8* mit 2 doppelten Verschlüssen *9*. In dem Wassermantel *10* gibt der Koks seine Wärme zur Dampfbildung an das Wasser ab. Der Dampf wird in einem Behälter *10a* gesammelt und von dort in den Dampfverteiler und in den Kokskasten geleitet. Es wird so lange Dampf erzeugt, bis der Koks in Höhe des Kühlmantels gelöscht ist. Hierdurch wird erreicht, daß automatisch nur so viel Dampf in den Koks geleitet wird, wie zum Löschen erforderlich ist. Der in den Koks geleitete Dampf wird im Koksbehälter stark überhitzt und kommt dann in die höheren Kammerzonen, wo er an dem etwa 800° heißen Koks zu Wassergas zersetzt wird. Das Abziehen des Kokses geschieht wechselweise in der Art, daß die geteilten Koksbehälter erst rechts gezogen werden und dann links oder umgekehrt. Hierdurch wird erreicht, daß der gesamte Kammerinhalt gelockert wird, wodurch die Angriffsflächen an dem Koks zur Erzeugung von Wassergas denkbar groß werden und der Koks gut gelöscht wird. Der Abtransport des Kokses erfolgt mit einem Transportband oder Wagen *11*. Das zur Beheizung notwendige Schwachgas liefert ein Generator *14*. Nachdem das Gas durch den Wascher *15* gegangen, kommt es durch Leitung *16* und Sammelleitung *17* zu den Heizzügen.

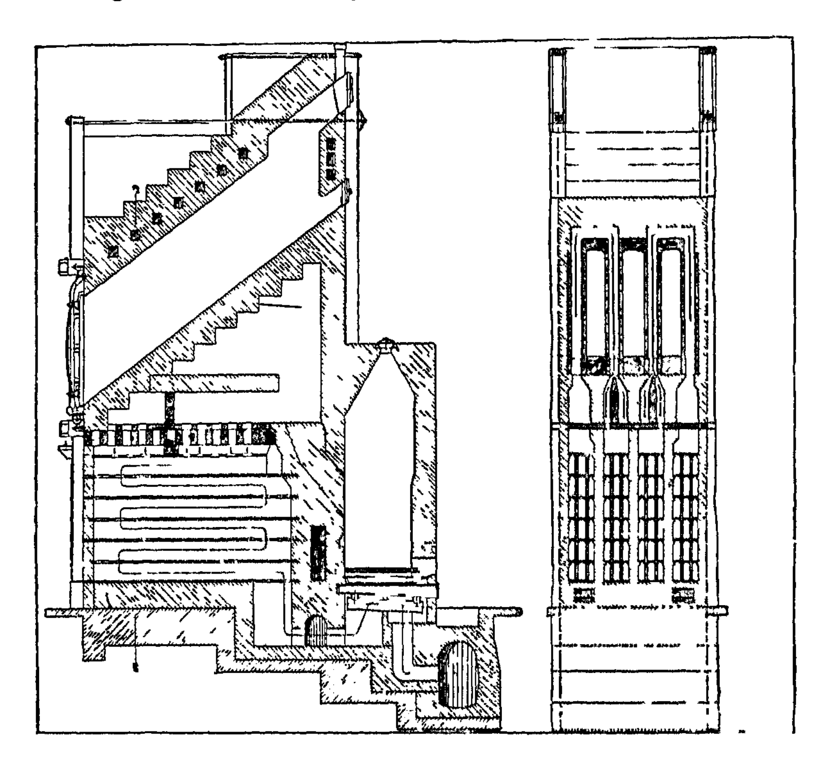


Abb. 167. Münchener Schrägkammerofen der Ofenbaugesellschaft m. b. H.

Die regenerative Beheizung erfolgt bei Schwachgas durch vertikale Heizzüge, die Vorwärmung von Gas und Luft durch eine obere und eine untere Reihe Regeneratoren *12*, *13*, die durch einen Abhitzekanal voneinander getrennt sind. In einer Heizperiode treten Gas und Luft durch die unteren Regeneratoren und brennen in den Heizzügen aufwärts. Die Abhitze durchströmt die oberen Regeneratoren und gelangt durch ein Ventil in den Abhitzekanal. Nach der Umstellung brennen Gas und Luft, aus den oberen Regeneratoren kommend, in den Heizzügen abwärts. Die Abhitze steigt durch die unteren Regeneratoren und tritt wiederum durch das Ventil in den Kanal.

Bei reiner Starkgasbeheizung dienen sämtliche Regeneratoren zur Luftvorwärmung. Das Starkgas wird den Kammern am Fuße bzw. am Kopfe der vertikalen Heizzüge zugeführt. Im übrigen ist die Betriebsweise die gleiche wie bei reiner Schwachgasbeheizung.

Bei dem rekuperativ geheizten, kontinuierlich betriebenen Vertikalkammerofen (Abb. 169) wird die zu vergasende Kohle durch Füllwagen *1* auf der Ofendecke entlang zu dem zu füllenden Ofen gefahren. Sie gelangt durch die Füllöcher *2* in die Kammer *3*, in der sie entgast wird. Bei normalem Betrieb streicht das Gas durch das Steigrohr *4* in die Teervorlage und weiter

zur Nebengewinnung. Tritt jedoch der Fall ein, daß eine zu dichte Lagerung der Kohle in dem oberen Teil der Kammer dem Gas den Austritt verwehrt, so kann dieses durch ein am Boden vorgesehenes Abzugsrohr *5* und ein alle Kammern verbindendes Druckausgleichsrohr *6* zu einer andern Kammer geleitet werden, um dort auf dem erstgenannten Wege, durch das Steigrohr, auszutreten. Nach Öffnen der Schwenktür *7* rutscht der Koks in den Löschwagen *8* und wird dann in bekannter Weise abgelöscht.

Die rekuperative Beheizung erfolgt durch horizontale Heizzüge im Gleichzugsystem. Gas und Luft werden jedem Heizzug durch eiserne Leitungen *9* und *10* unter Druck zugeführt. Je 2 Heizzüge bilden ein Heizelement, wodurch die Temperaturen in jeder Höhe der Kammer beliebig eingestellt werden können. Durch die Zuführung von Gas und Luft unter Druck zu jedem einstellbaren Heizelement wird der Ofen so reguliert, daß in den Heizzügen und der Kammer der gleiche Druck besteht. Hierdurch werden Gasübertritte von der Kammer in die Heizzüge oder umgekehrt vermieden.

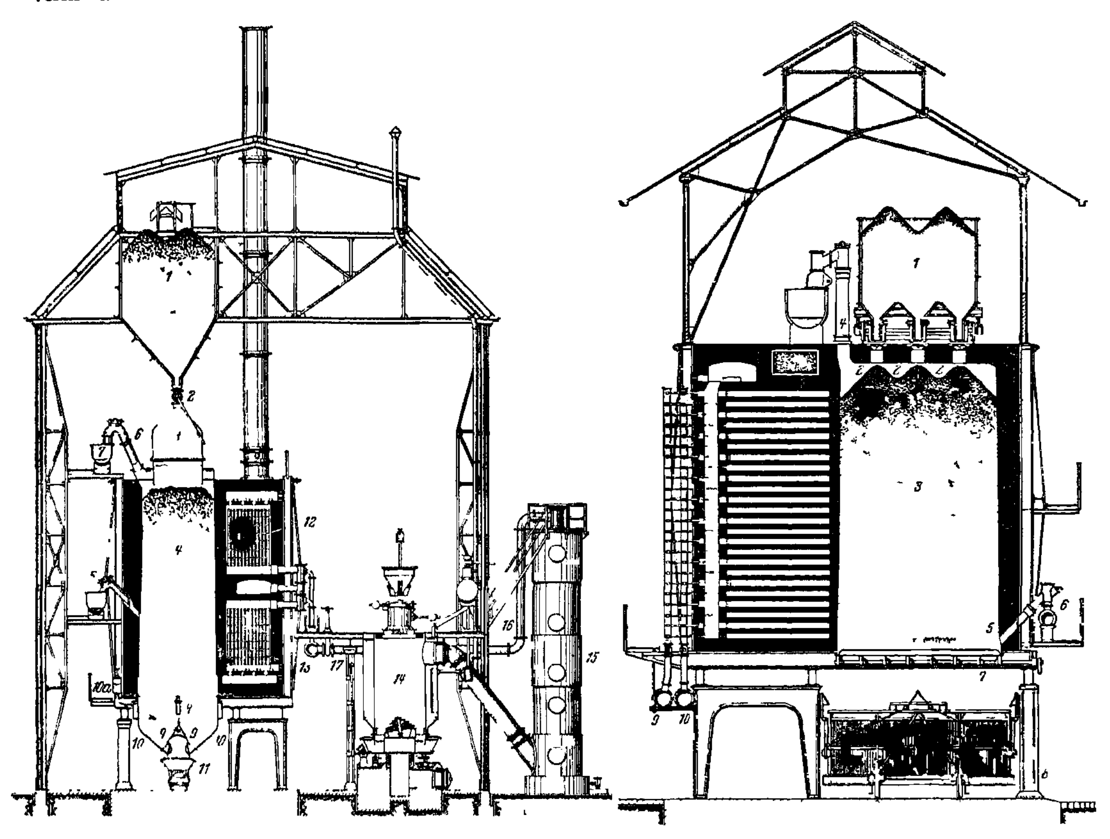


Abb. 168. Diskontinuierlicher Vertikalkammerofen mit regenerativer Beheizung von DR. C. OTTO & COMP., G. M. B. H., Bochum.

Abb. 169. Kontinuierlicher Vertikalkammerofen mit rekuperativer Beheizung von DR. C. OTTO & COMP., G. M. B. H., Bochum.

Die Gasungsdauer beträgt bei Öfen mit waagrechten oder schrägen Retorten 4—5^h, bei senkrechten Retorten 8^h und bei Kammeröfen bis 24^h. Daraus sieht man, daß bei den heutigen Öfen an Arbeitskraft sehr gespart wird. Nach SCHILLING (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1913**, 668) stellt sich vergleichsweise die Leistung der verschiedenen Öfen wie folgt:

Ofenart	Jahr	1 Ofen in 24^h			Für 100 *t* vergaster Kohle in 24^h				
		vergast Kohle	erzeugt Gas	verheizt Koks	Gas	Ofenzahl	Ofenhausfläche	Arbeiterschichten	Koks verheizt
Alter Rostofen von CLEGG . .	1818	1,5	368	0,7	24 000	66	1320	130	43
Rostofen mit 7 Retorten . .	1862	4,3	1200	0,9	28 000	23	690	45	22
Münchener Generatorofen . . .	1879	8,0	2400	1,0	30 000	13	910	40	13
Schrägretortenofen	1884	10,8	3240	1,6	30 000	10	544	15	14
Dessauer Vertikalofen:									
ältere Form	1903	12,0	4000	1,7	33 000	8	432	9	14
neuere Form	1911	23,0	8000	3,2	35 000	4,4	390	4	14

Der Fortschritt ist also vornehmlich in der Verminderung der Arbeit und der Ofenhausfläche zu erblicken. Die Menge der Unterfeuerung ist bei den mit Gasfeuerung betriebenen Öfen ungefähr dieselbe und gilt auch für Kammeröfen und solche für ununterbrochenen Betrieb. Die Gasausbeuten können schwerlich miteinander verglichen werden, da sie sich nicht auf die gleiche Kohle beziehen. Auch in der Beziehung dürften die heute gebräuchlichen Öfen aller Art ungefähr die gleichen Ergebnisse unter gleichen Verhältnissen liefern. Selbstredend steigt bei den Öfen mit senkrechten Retorten die Gasmenge, wenn man naß destilliert; doch geschieht das auf Kosten der Unterfeuerung.

Der allgemeine Zug geht dahin, die Gaswerke möglichst unabhängig von den Arbeitern zu machen; daher bevorzugt man die Öfen mit senkrechten Retorten und die Kammeröfen. Insbesondere wird die Leuchtgasgewinnung (Ferngasversorgung) aus Koksöfen gefördert (s. Kokerei, Bd. **VI**, 671). Nach JÜNGST (*Glückauf* **1916**, 842) ist allein im rheinisch-westfälischen Industriegebiet die Leuchtgasabgabe aus Kokereien von 0,4 Million. m^3 im Jahre 1903 auf 158 Million. m^3 im Jahre 1914 gestiegen und beträgt jetzt etwa $^1/_2$ Milliarde m^3, und viele Städte des Industriegebiets und seiner Nähe haben seit langem ihre Gaswerke stillgelegt und sind zum Bezug von Koksofengas übergegangen.

Statt das Heizgas in den mit den Öfen verbundenen Einzelgeneratoren zu erzeugen, pflegt man jetzt — insbesondere in größeren Werken — Zentralgeneratoren zu betreiben, die unabhängig vom Ofen arbeiten, gleichmäßiges Gas liefern und auch minderwertige Brennstoffe zu verarbeiten ermöglichen (s. Kraftgas, Bd. **VI**, 786).

Das Beschicken der waagrechten Retorten führt man teils von Hand mit Ballastschaufeln oder Lademulden, teils mit Maschinen aus. Die Maschinen sind entweder ebenfalls mit Lademulden ausgestattet oder schleudern die Kohle mittels schnellaufender Räder ein. Einseitig geschlossene Retorten werden mit Ziehhaken, die von Hand oder mit Maschinen bedient werden, entleert. Durchgehende Retorten entleert man durch Ausstoßen, wobei nicht selten der Stoßschild an der Lademulde befestigt ist, so daß Entleeren und Füllen in einem Arbeitsgang erfolgen. Bei den übrigen Ofenbauarten fördert man die Kohle in Behälter, die über den Ofen liegen, zapft sie in Meßgefäße und läßt sie durch Schurren und Trichter in die Retorten oder Kammern einlaufen. Das Entleeren geschieht durch Öffnen der unteren Verschlüsse, bei Kammeröfen durch Ausdrücken wie im Kokereibetrieb (s. Bd. **VI**, 688).

Der glühende Koks wird in kleinen Betrieben in Gitterkarren aufgefangen und unter Brausen abgelöscht. Größere Retortenofenanlagen rüstet man mit Löschrinnen aus, die den Koks auffangen, ablöschen und zum Koksplatz schaffen. Bei Kammeröfen wird der Koks in Kübel gedrückt und durch Eintauchen in Wasser gelöscht (s. Kokerei, Bd. **VI**, 688) oder damit besprüht.

Die trockene Kokslöschung hat auf Gaswerken nur spärlich Eingang gefunden.

Während man vor dem Kriege im allgemeinen reines Kohlengas von 5000 *Kcal* Heizwert und darüber abgegeben hat, stellt man — zumindest in Deutschland — ein Mischgas von 4200—4300 *Kcal* (*Gas- und Wasserfach* **1921**, 857) oberem Heizwert her. Man gewinnt dieses „Normalgas" meist durch Zusatz von Wassergas, das man entweder in besonderen Wassergasanlagen erzeugt, oder durch „Dampfen" der Ladung in den letzten Entgasungsstunden. Schließlich kann man den Heizwert des reinen Kohlengases auch durch Zusatz von Generatorgas (PHILIPS, Het Gas **1920**, 201) oder Rauchgasen herabsetzen, vermindert aber durch diese Maßnahme andere Gaseigenschaften. Die Herabsetzung des Heizwertes durch Mischen mit Wassergas bedeutet keine Verschlechterung des Gases an sich; denn es hat sich gezeigt, daß sich das heutige „Normalgas" in den verschiedenen Gasgeräten besser ausnutzen läßt als das frühere reine Kohlengas.

Literatur betreffend Retorten: JEPSEN, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 666; SCHILLING, ebenda **1891**, 452; **1896**, 607; WHEELER, Am. Gaslight J. **1903**, 5; *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 14, 964; GEERLING, Het Gas **1905**, 34; KÖRTING, *Journ. f. Gasbel.* **1910**, 45; SEARLE, ebenda **1910**, 1076; EYLES, ebenda **1913**, 88; HANDKE, ebenda **1913**, 885.

D. R. P.: LÜHRIG 56399; WEGG 82347; GIELIS 91123; JERRATSCH 172341; WAGNER 173081, 178849, 180302; KAEMPFE 199693; PARKER 204902; OFENBAU-GES. 214502; HEINRICH 216462; MOORE 260244.

D. R. P. auf Retortenverschlüsse: WENDT 37477; SALOMONS 38522, 38833; RUPPERT 39760; KLÖNNE 142299; *Bamag* 154673, 157234; DIDIER 154529; DEUTSCHE KONTINENTALGAS-GES. 157155; ADOLFSHÜTTE 165144; HORN 173136; BOLZ 204657; RIES 206047; KAEMPEE 207198; LENGERSDORFF 222813, 223710; *Bamag* 237407, 252799; PINTSCH 230499, 266938; KLÖNNE 251931, 251931; NÜBLING 280650; SCHACHT 302754.

Betreffend Retortenöfen: HORN, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 460; CHESTER, ebenda **1895**, 134; PFEIFFER, ebenda **1898**, 605; **1899**, 230; HUDLER, ebenda **1900**, 329; **1902**, 641; ROTHER, ebenda **1901**, 738; GÖHRUM, ebenda **1904**, 313; BUNTE, ebenda **1904**, 315; **1908**, 785; STEUERNAGEL, ebenda **1904**, 745; PFLÜCKE, ebenda **1904**, 799; **1906**, 497; LEISZE, ebenda **1905**, 257; FRANCKE, ebenda **1905**, 953; OPPERMANN, ebenda **1906**, 584; HERMANSEN, ebenda **1906**, 1133; JERRATSCH, ebenda **1906**, 1137; ECHÉNARD, ebenda **1909**, 18; **1910**, 46; OTT, ebenda **1909**, 621; RUTTEN, ebenda **1910**, 598; GÖHRUM, ebenda **1910**, 793; **1911**, 573; NÜBLING, ebenda **1912**, 1, 490; TERHAERST und TRAUTWEIN, ebenda **1911**, 517, 1197; ZOLLIKOFER, ebenda **1912**, 373; WEISZ, ebenda **1912**, 881.

D. R. P.: HORN 46210, 151302, 173106; FERGUSON 44634, 48247, 53929; WIDEN 54770; KIESEWALTER 66912; JOYCE 87979; KNÖFEL 91108; SCHNEIDER 94441; DE MICHEROUX 104229; HUDLER 107751; PELÜCKE 137405; GIELIS 155973, 180332; ADOLFSHÜTTE 159770, 172339; ZAHN 166725; DIDIER 180331, 179939; OPPERMANN 188775; MARCON 204931; RITER CONLEY 293505; MIEDDELMANN 2,3910.

Betreffend Schrägretortenöfen: COZE, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 146; KUNATH, ebenda **1892**, 115; MC MINN, ebenda **1892**, 150; HASSE, ebenda **1892**, 505; **1895**, 529; KÖRTING, ebenda **1892**, 525; **1897**, 497; MERZ, ebenda **1890**, 493; **1902**, 597; GAS INSTITUTION, ebenda **1898**, 742; KOHLER, ebenda **1899**, 141; DRORY, ebenda **1902**, 201, 537; ZOLLIKOFER, ebenda **1906**, 3; HEINRICH, ebenda **1910**, 1177; PEISCHER, ebenda **1919**, 17.

D. R. P.: COZE 33959; KLÖNNE und BREDEL 64716; GEYER 115302; DERVAL 118453, 162182; BUSSE 132582; POETTER & CO. 156463; LITTLE 169087.

Betreffend Öfen mit senkrechten Retorten: EGNER, *Journ. Gaslight* **1903**, 104, 502; *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 38, 164; BUEB, ebenda **1905**, 833; **1906**, 553, 955; **1907**, 728; **1909**, 685; **1912**, 273; KÖRTING, ebenda **1906**, 259, 325; **1907**, 145, 716; **1909**, 509; EISELE, ebenda **1907**, 1, 526; PRENGER, ebenda **1907**, 709; **1908**, 83, 442; WEISZ, ebenda **1908**, 579; BUNTE, ebenda **1908**, 589; DREHSCHMIDT, ebenda **1908**, 813; HAYMAN, ebenda **1908**, 950; BOLZ, ebenda **1909**, 509; GEIPERT, ebenda **1910**, 341, 843; LEISZE, ebenda **1911**, 781; WEISZKOPF, ebenda **1911**, 925; NEUMANN, ebenda **1912**, 593; **1913**, 676; HEINRICH, ebenda **1914**, 145; SCHWEIZER, ebenda **1916**, 201; BUNTE, ebenda **1919**, 513, 526, 548; GEIPERT, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 249.

D. R. P.: DEUTSCHE KONTINENTALGAS-GES. und BUEB 140928, 160206, 167367, 175082, 181342, 280746; SETTLE & PADFIELD 152142; HASSE 163533; STEINICKE 174254; RUMMENS 175840; HEMPEL 177869; HECKERT 184448; LENGERSDORFF 191864, 191865, 293064; HORN 191734, 191867; YOUNG 192295; PANEK 193666, 199568; CROISSANT 198052; WESTBÖHM. KAOLINWERKE 210472; BOLZ 212846; PINTSCH 228372; ZIEGLER 232457; THOM 233074; DUCKHAM 243602; CLARKE & CAMPBELL 256043; V. OSWALD 271086; THONBERG, 307267.

D. R. P. auf Bodenverschlüsse: DEUTSCHE KONTINENTALGAS-GES. 157327, 159,479; WESTBÖHM. KAOLINWERKE 213853; HORN 214660; BOLZ 218359; PINTSCH 223895, 230499, 233039; LÖFQVIST 234925; DESSAUER VERTIKALOFEN-GES. 243158; GUMZ 253766.

Nasse Destillation in stehenden Retorten: KOBBERT, *Journ f. Gasbel.* **1908**; 725; KÖRTING und GEIPERT, ebenda **1908**, 1041; **1909**, 365; STRACHE, KÖRTING, GEIPERT, ebenda **1909**, 12, 164; TERHAERST und TRAUTWEIN, ebenda **1909**, 205, 493; **1910**, 979; DEBRUCK, ebenda **1910**, 409; WEST, Gas-Journ. **144**, Nr. 2890, 27; WILLIEN, *Journ. Gaslight* **148**, Nr. 2949, 377; BEILBY, Gas-Journ. **154**, Nr. 3030/31, 542, 609; GEIPERT, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 269.

Nasse Destillation in horizontalen Retorten: GOFFIN, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 253, 729; ELLACOTT, ebenda **1920**, 72; REW, *Journ. Gaslight* **147**, Nr. 2939, 557; STOCK, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 833; WIECHMANN, Het Gas **1920**, 246.

Betreffend Öfen für ununterbrochenen Betrieb: WOODALL, *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 624; **1908**, 1025; COLMAN, ebenda **1910**, 91; HULTMAN, ebenda **1910**, 1053; CORNAZ, ebenda **1912**, 37; BERNAUER, Zt. österr. Gas- und Wasserfach. **1913**, 299; DEMPSTER-TOOGOOD, *Journ. Gaslight* **1913** (124) 40; PARSY, ebenda **1913** (123) 834; BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1918**, 349, 365; LEHNERT, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 412; PEISCHER, ebenda **1923**, 565; ROSZKOTHEN, ebenda **1924**, 705; KLAPPROTH, ebenda **1926** 320.

D. R. P.: WOODALL & DUCKHAM 179831, 206648, 243602, 255246; GLOVER und WEST 235533, 323105, 325650; LENGERSDORFF 254746; OSTWALD 271087; KOPPERS 275329, 275699; WADDELL 276552; BARTHEL 323837, 323958, 323959; GUMZ 346941.

Betreffend Kammeröfen (s. auch Kokerei, Bd. VI, 677): RIEPE, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 805; RIES, ebenda **1903**, 640; **1904**, 1018; **1907**, 717; **1908**, 585; HORN, ebenda **1908**, 429; PETERS, ebenda **1908**, 465; **1909**, 231; DREHSCHMIDT, ebenda **1908**, 813; SININGH, ebenda **1909**, 214; PEISCHER, ebenda **1910**, 841; **1913**, 58; RAUCH, ebenda **1910**, 861; BÖHM, ebenda **1911**, 105; ENGELKING, ebenda **1911**, 973; ASSELBERGS, ebenda **1912**, 521; ZINCK, ebenda **1912**, 1165; KLÖNNE,

ebenda **1913**, 115; KEMPER, ebenda **1913**, 984; COOPER, *Journ. Gaslight* **1913** (124) 740; SCHADECK, *Journ. Gasbel.* **1915**, 543; KOPPERS, ebenda **1919**, 399, 420; BUNTE, ebenda **1919**, 445, 461; VOIGT, ebenda **1920**, 20; TERRES, WALTER und BRÜCKNER, ebenda **1920**, 605; GLÖDE, ebenda **1920**, 769; BEUTHNER, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 128; SCHADE, ebenda **1922**, 149; DOBERT, ebenda **1922**, 493; OFFE, ebenda **1923**, 5; GEIPERT, ebenda **1923**, 129; IMHOF, ebenda **1923**, 238; PRETSCH, ebenda **1924**, 358; KURZ, ebenda **1925**, 161; BEUTHNER, ebenda **1927**, 1238.

D. R. P.: RIEPE 142 567; HORN 144 579, 221 855; ADOLFSHÜTTE 171 543, 172 340; RIES 198 471, 211 303; KOPPERS 193 267, 199 103, 202 429, 205 424, 205 463, 234 410; LENGERSDORFF 218 443, 235 038; DIDIER 253 763, 254 664, 258 294; MEISER 365 028; GOHMANN 267 698; HEERMA 279 868; ARTZINGER 354 153; OTTO & CO. 358 773; GEW. CONSTANTIN D. GROSSE 359 906; KOPPERS 378 200.

D. R. P. auf Verschlüsse: GOEBEL 204 930; RIES 211 700; OFENBAU-GES. 213 367, 219 611, 226 008; PINTSCH 230 499, 266 938; KLÖNNE 251 930, 251 931.

Betreffend Hand-Lade- und Ziehvorrichtungen für waagrechte Retorten: SCHAAR, *Journ. f. Gasbel.* 1888, 79; **1890**, 704; BORCHARDT, ebenda **1892**, 485; GELLENDIEN, ebenda **1893**, 470; DICKE, ebenda **1893**, 565; THIELE, ebenda **1896**, 450; EITLE, ebenda **1898**, 368; **1900**, 890; *Bamag*, ebenda **1900**, 518; FRANCKE, ebenda **1909**, 44.

D. R. P.: RUNGE & BERTRAND 40542, 43498, 48109; TREWBY 54417; EITLE 55070, 99079, 137 553, 209 353, 261 184; BECHEM & KEETMANN 59260, 60882; KAMMERLING 65063, 69141, 69977, 168 518; WEBSTER 75562; PFEIFFER 149 794, 183 521, 255 319; BOCK 151 800; SCHÖNEBERG 159 004; *Bamag* 167 848; JAEGER 184 857; FRANCKE 186 337; MAHN 190 211; ALDRIDGE & GIBSON 197 729; *BASF* 202 910; v. FEILITZSCH 207 430; HEMPEL 209 834; VILLAIN 220 893; SOC. ANON. DESCOMPTEURS 264 160; RITER CONLEY 272 142.

Lade- und Ziehmaschinen für waagrechte Retorten: ROSZ, *Journ. f. Gasbel.* **1883**, 150; **1884**, 8, 259; **1889**, 279; WEST, ebenda **1890**, 580; *Journ. Gaslight* **1897**, 896; TYSOE, *Journ. f. Gasbel.* 1892, 197; BRAUER, ebenda **1892**, 246; KÖRTING, ebenda **1897**, 497; BRACKENBURG, ebenda **1899**, 773; *Bamag*, ebenda **1900**, 518, **1911**, 433; KIENLE, ebenda **1902**, 561; BLUM, ebenda **1903**, 693; FIDDES-ALDRIDGE, *Journ. Gaslight* **1903**, 615; MAST, *Journ. Gaslight* **1904**, 272, 769; EITLE, ebenda **1904**, 883, 1065; **1913**, 232; OERLIKON und BERTRAND, ebenda **1905**, 261; BECKER, ebenda **1907**, 809; TEODOROVICZ, ebenda **1911**, 703; BEUTHNER, ebenda **1911**, 871; WIDDEL, ebenda **1911**, 1269; KOCH, ebenda **1913**, 568.

D. R. P.: EITLE 60267, 146 977, 152 345, 155 050, 167 307, 170 738, 173 490, 173 491, 175 853, 183 520, 228 374, 228 853; HICKENLOOPER 62124; *Bamag* 62786, 209 973; D'IZORO 64780; ARROL-FOULIS 77379, 84147; BLUM 123 088; WEST 133 319 160 013, 174 600, 177 873, 239 554, 252 388; GIROUD 135 031; DE BROUWER 137 180, 164 377; CO. PARIS. DE L'ÉCLAIRAGE 140 966, 147 445; FIDDES-ALDRIDGE 151 799; OERLIKON und BERTRAND 158 969; BAYENTHAL 160 886; CABRIER 175 852; TOOGOOD 177 409; MEYER 177 495; DEMPSTER 184 856; BEUTHNER 215 934; FRANCKE 225 028; GRADENWITZ 231 630; VILLAIN 233 475; AHLEN 239 777; NERING 240 081; GUNST & GIBBONS 242 698, 260 478; ARMSTRONG 255 120; KOPPERS 259 190, 271 130; RITER-CONLEY 304 899.

Ladevorrichtungen für Schrägretortenöfen: VAN VESTRAUT 52408, 58772, 70992; DRORY 60294, 128 203, 135 954; GIELIS 62164, 64165; KLÖNNE und BREDEL 64460; RINGEL 64443, 147 854; HOPPE 80972; COZE 113 620, 116 396; GAREIS 121 290; EITLE 127 084, 133 572; BAYENTHAL 149 943.

Betreffend Ofenbetrieb und Feuerung: KÖRTING, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 386; **1887**, 882; DRORY, ebenda **1886**, 771; PFEIFFER, ebenda **1898**, 605; GÖHRUM, ebenda **1904**, 313; GEIPERT, ebenda **1906**, 437; **1910**, 82; **1912**, 201; HUDLER, ebenda **1906**, 963; WALTER, ebenda **1907**, 65; BUNTE, ebenda **1908**, 785; **1913**, 671, 999; BÄCKER, ebenda **1910**, 221; SCHWEIZER, ebenda **1910**, 394; KRAUSZ, ebenda **1913**, 581; FÜRTH, ebenda, **1913**, 689; SCHILLING, ebenda **1913**, 799.

D. R. P. betreffend Feuerung: RIES 198 595, 208 953; BOLZ 206 800; KOPPERS 206 995, 283 924; KNOCH 211 697; KLÖNNE 224 337; LENGERSDORFF 235 533, 236 647, 254 121; WOODALL & DUCKHAM 242 302; DESSAUER VERTIKALOFEN-GES. 244 565; DEFOY 245 941; BOSSER 245 942; OFENBAU-GES. 246 466; ESSENER KOKSOFENBAU 254 702; TRIPPENSEE 267 141; BIRKHOLZ 299 546; STRASZMANN 311 521; HEILBRONN und VÖLLINGER 327 050.

Betreffend Ausgraphitieren der Retorten: PATERSON, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 363; HABERMANN, ebenda **1897**, 118; BROUARDEL, ebenda **1899**, 774; SCHMITT, ebenda **1901**, 343; HAHN, ebenda **1902**, 30; VOGT, ebenda, **1903**, 786; MALONE und DOHERTY, Am. J. Gaslight **1904**, 251; RADLOFF, *Journ. f. Gasbel.* **1912**, 957; WERNER, ebenda **1913**, 701.

D. R. P.: ROEDEL 93313; SCHMITT 123 700; *Bamag* 149 854, 159 203; TENKHOFF 219 751, 218 919, 231 855; NEUMANN 233 040; KLÖNNE 237 145; KRANTZ 311 496.

Betreffend Kokslöschen s. Kokerei, Bd. **VI**, 688.

Betreffend Mischgas: GEIPERT, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 655; BERTELSMANN, ebenda **1920**, 3; **1921**, 398; **1924**, 609; PFEIFFER, ebenda **1920**, 33; MOORE, *Journ. Gaslight* 148, Nr. 2943, 22; DIETZ, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 52; STARKE, ebenda **1925**, 675; SCHWEDER, ebenda **1927**, 749.

D. R. P.: BIRKHOLZ 309 609.

Die Reinigung des Gases. Das rohe Steinkohlengas tritt mit 300—400° in die Steigrohre ein, die es der Vorlage zuführen. Es besteht aus dem eigentlichen Leuchtgas, einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Wasserstoff und aus verunreinigenden Gasen und Dämpfen. An letzteren sind vorhanden: Teernebel, Kohlenwasserstoffdämpfe, Schwefelkohlenstoff- und Wasserdampf; an Gasen:

Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Man pflegt allgemein zuerst die Dämpfe durch Kühlung soweit wie möglich abzuscheiden; darauf entfernt man die Teernebel durch Stoßverdichtung, beseitigt den Naphthalindampf durch Waschen mit Ölen, wäscht dann nacheinander den Cyanwasserstoff und das Ammoniak aus und absorbiert schließlich die Schwefelverbindungen auf trockenem Wege.

Die Kühlung des Gases setzt sogleich nach dem Verlassen der Retorte ein und führt im Steigrohr zum Absetzen schwerster Teeranteile, die, mit Staub gemischt, allmählich eine Verengung des Steigrohrs herbeiführen und durch Ausbohren und Ausbrennen beseitigt werden müssen. In der Vorlage, einem sich über den ganzen Ofenblock hinziehenden Eisentrog, dessen Einrichtung sich bereits aus den Ofenabbildungen (s. Abb. 164, 166) ergibt, kühlt sich das Gas auf 100° und tiefer ab; in ihr verdichten sich daher große Mengen Teer und Wasser. Um diese gleichmäßig derart abzuführen, daß sich keines von beiden in der Vorlage übermäßig ansammelt und daß die Tauchung erhalten bleibt, bringt man Teerabgänge an, deren bekannteste von DRORY stammende Bauart in Abb. 170 dargestellt ist.

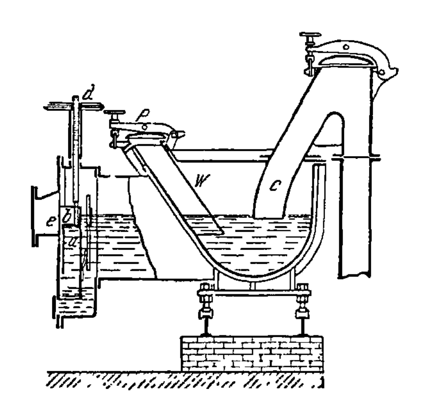


Abb. 170. Schnitt durch Teervorlage und Teerabgang (DRORY).

Wir sehen an der Vorlage einen kastenförmigen Ansatz, in dem sich eine mit dem Schlitz *b* versehene Scheidewand *a* mittels einer Spindel *d* in der Senkrechten verstellen läßt. Der auf dem Boden der Vorlage angesammelte Teer fließt unter dieser Scheidewand her über *e* weg in die Abflußleitung. Die Kante *e* ist mit *a* fest verbunden und wird also gleichzeitig mit ihr eingestellt. Durch den Schlitz *b* fließt das Gaswasser ab, und daher ist seine Stellung für die Eintauchtiefe der Tauchrohre *c* bestimmend. Nur der leichtflüssige Teer fließt durch den Teerabgang ab; der dickflüssige muß durch Kratzen aus der Vorlage herausgeholt werden. Zu dem Zweck scheidet man, wie die Abbildung zeigt, die Vorlage durch eine bis unter den Wasserspiegel reichende Wand *w* in 2 Längsräume, deren kleinerer durch Putzlöcher *p* von außen zugänglich ist.

Die Abführung des Gases aus der Vorlage geschieht zusammen mit Teer und Gaswasser durch den Teerabgang hindurch. In einem eisernen Kasten findet die endgültige Scheidung statt. Wasser und Teer fließen zur Scheidegrube und von hier nach erfolgtem Trennen in die Gaswasser- bzw. Teergrube, das Gas wird durch ein Steigrohr zur hochliegenden Rohgasleitung geführt, die es mit Gefälle den Luftkühlern zuführt. In diesen, die gewöhnlich als Ringluftkühler (s. Kokerei, Bd. VI, 694, Abb. 253) gebaut sind, kommt das Gas mit 60—70° an und wird auf 20—30° abgekühlt; dann gelangt es in Wasserröhrenkühler (s. Kokerei, Bd. VI, 694, Abb. 254), die es auf 15—20° abkühlen.

Hinter der Kühlanlage sind in die Gasleitung Saugvorrichtungen eingeschaltet, welche die Beförderung des Gases durch die ganze Reinigungsanlage bewirken, da der Retortendruck zur Überwindung der Widerstände nicht ausreicht und nennenswerter Überdruck in der Retorte zu weitgehenden Zersetzungen des Gases führen würde. Zum Ansaugen des Gases benutzt man Kolbenpumpen oder umlaufende Sauger, deren Wirkung durch Umgangsregler der Gasentwicklung angepaßt wird. Sie sind bereits unter Kokerei (Bd. VI, 696, Abb. 256) beschrieben worden, ebenso wie die Teerscheider (Bd. I, 39, Abb. 59), die auf die Sauger folgen und durch Zerteilen des Gases in feine Ströme und ihren Anprall an feste Wände die Teerbläschen zum Zerplatzen und damit zur Abscheidung bringen.

An die Teerscheidung, die am besten bei 25—30° ausgeführt wird und den Teergehalt auf 5—10 *g* in 100 m^3 Gas verringert, schließt sich eine nochmalige Kühlung an, zu der man besonders kräftig wirkende Kühler zu benutzen pflegt. Einer der am meisten verbreiteten ist der in Abb. 171 dargestellte REUTTER-Kühler.

Er ist aus mehreren rechteckigen, untereinander durch Rohrkrümmer verbundenen Eisenkästen zusammengesetzt, in denen Kühlröhren waagrecht derart angeordnet sind, daß sie sich gegenseitig nicht verdecken. Die Röhren sind untereinander durch Wasserkammern verbunden, die mit den Wasser-

kammern der benachbarten Abteilungen in Verbindung stehen. Gas und Wasser begegnen einander im Gegenstrom, das Gas tritt oben, das Wasser unten in den Kühler ein. Außerdem werden die Kühlröhren noch mit dünnem Gaswasser von außen berieselt, wodurch eine Waschung des Gases stattfindet und die Kühlröhren sauber gehalten werden. Die Kühler setzen die Gastemperatur ungefähr auf die des einfließenden Wassers herab, wenn das Gaswasser nicht zu warm ist.

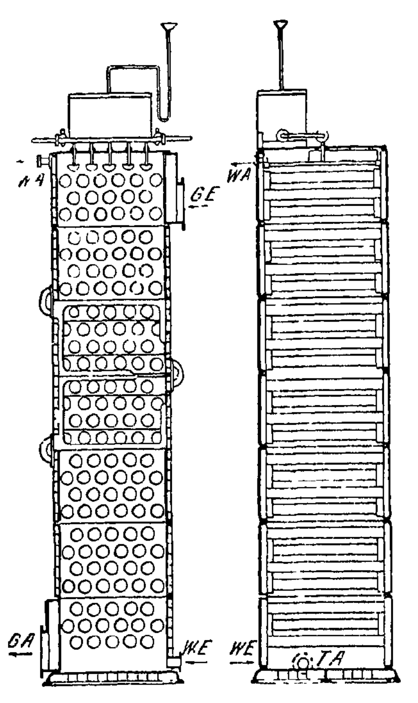


Abb. 171. Schnitte durch einen REUTTER-Kuhler. *T. A.* Teerablauf; *W. E.* Wassereintritt; *W. A.* Wasseraustritt; *G. E.* Gaseintritt; *G. A.* Gasaustritt.

Nachdem die leicht verdichtbaren Anteile des Rohgases in der beschriebenen Weise beseitigt worden sind, folgt die Waschung des Gases zu dem Zweck, die schwer verdichtbaren Dämpfe des Naphthalins und Benzols, den Cyanwasserstoff und das Ammoniak zu entfernen. Die Vorrichtungen, deren man sich hierzu bedient, sind einerseits die stehenden Hordenwascher, die schon bei Kokerei (Bd. VI, 697, Abb. 257) beschrieben sind, und die liegenden Standardwascher mit bewegter Füllung. Ein solcher letzterer Art ist in Abb. 172 teilweise im Schnitt wiedergegeben (s. auch Bd. V, 575, Abb. 305).

Er besteht aus einem liegenden zylindrischen Gehäuse, das durch Scheidewände *Z* mit mittlerer Aussparung in mehrere Kammern geteilt ist. Durch die Mitte des Gehäuses geht eine Welle *3*, mit Stopfbüchsen in den Stirnwänden dicht geführt, und trägt in jeder Kammer ein Blechscheibenpaar, das Holzhorden einschließt. Das Gehäuse wird nun zur Hälfte mit Waschflüssigkeit gefüllt, und diese benetzt beim Drehen der Welle die Holzhordenpakete sehr ausgiebig. Das Gas tritt bei *1* in den Wascher ein, gelangt von *2* aus in den Ringraum unter den Holzhorden der Kammer *I* und strömt durch die Horden zur Peripherie des Gehäuses. Dann kehrt es zur Mitte zurück, durchströmt in gleicher Weise die Horden der Kammer *II* und geht in dieser Art weiter bis zur Kammer *VII* und zum Ausgang. Die Bewegung der Waschflüssigkeit ist, wie immer, dem Gase entgegengesetzt. Wäscht man mit klarer Flüssigkeit, so läßt man sie in Kammer *VII* dauernd einfließen. Sie läuft dann durch die mittleren Aussparungen von Kammer zu Kammer uber und fließt gesättigt aus Kammer *I* ab. Selbstverständlich kann man auch zwischen 2 Kammern eine Überhöhung anbringen, z.B zwischen Kammer *IV* und *V*, und nacheinander mit 2 Flüssigkeiten waschen, indem man beispielsweise in Kammer *VII* reines Wasser einführt und dieses aus *V* abzieht und *IV* mit schwachem Gaswasser beschickt, das aus *I* wieder abläuft. Bei der Cyan- und Naphthalinwaschung läßt man die Waschflüssigkeit nicht von Kammer zu Kammer überlaufen, sondern pumpt in gewissen Zeitabständen Kammer *I* leer und die Inhalte der übrigen Kammern um je 1 Kammer weiter nach *I* zu, während man *VII* frisch beschickt.

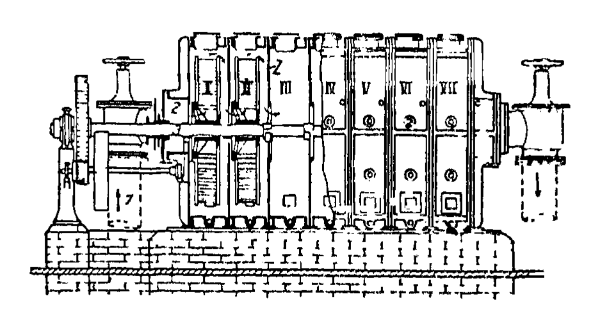


Abb. 172. Standardwascher.

Die stehenden Hordenwascher, einfache, mit Holzhorden ausgesetzte Eisenblechzylinder, werden sowohl zur Auswaschung des Naphthalins wie des Benzols und Ammoniaks, die Standardwascher zum Auswaschen des Naphthalins, Cyans und Ammoniaks benutzt.

Das rohe Leuchtgas enthält nach BUNTE (*Journ. f. Gasbel.* **1892**, 569) etwa 10 *g* Naphthalin in 1 m^3; ALBRECHT und MÜLLER (ebenda **1911**, 593) fanden in Rohgas aus Öfen mit waagrechten Retorten bei 54–60° 5,0–13,5 *g*, im Mittel 8,6 *g*, in Gas aus Öfen mit senkrechten Retorten 6,5–13,4 *g*, im Mittel 10,7 *g*, in 1 m^3. Nach vollendeter Kühlung und Teerscheidung enthielt das Gas noch 0,19–0,35, im Mittel 0,27 *g* in 1 m^3. Diese Menge muß man durch Auswaschen entfernen und bedient sich dafür nach BUEB (*Journ. f. Gasbel.* **1899**, 470) eines mit 3% Benzol gemischten Anthracenöls, das bei 15° die *D* von 1,113–1,117 hat und bis 270°

8–12% flüssiges Destillat gibt. Falls es naphthalinfrei ist, kann es bei gewöhnlicher Temperatur bis 40% Naphthalin aufnehmen. Man führt die Waschung im Anschluß an die Teerscheidung aus und braucht für 1000 m^3 Gas je nach dessen Naphthalingehalt 4–8 *kg* Waschöl. Nach LAURIN und ST. CLAIRE-DEVILLE (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **1911**, 193) und nach OTT (*Journ. f. Gasbel.* **1912**, 560) soll man den Ölverbrauch bedeutend verringern, ja bis auf die Hälfte herabsetzen können, wenn man die Kühlung des Gases vor der Waschung recht schnell und so vollständig ausführt, daß die Temperatur des Gases diejenige des Wassers um nicht mehr als 4–5° übersteigt. Nach älteren Anschaungen, wie sie SALZENBERG, KUNATH und BUNTE vertreten (*Journ. f. Gasbel.* **1891**, 533; **1910**, 1105; **1911**, 299), soll eine recht langsame, nicht zu weitgehende Kühlung vorteilhaft auf die Naphthalinscheidung wirken; doch hat schon RUTTEN (*Journ. f. Gasbel.* **1909**, 694) durch sorgfältige Untersuchungen nachgewiesen, daß der bei schneller, starker Kühlung abgeschiedene kalte Teer viel stärker naphthalinlösend wirkt als heiß abgeschiedener. Es kommt hierbei aber wohl hauptsächlich auf die entgasten Kohlen an. Liefern diese einen schwerflüssigen Teer, so wird die Art der Kühlung wenig Einfluß haben und das Naphthalin hauptsächlich durch Waschen entfernt werden müssen, während bei Kohlen, die leichtflüssige Teere geben, die Naphthalinwascher durch die Kühlung stark entlastet werden können. Man führt die Auswaschung des Naphthalins selbstredend im Gegenstrom aus und kann den Naphthalingehalt mit Leichtigkeit auf 1–1,5 *g* in 100 m^3 Gas herabsetzen. Das Öl wird gewöhnlich nur bis auf 25% angereichert. Nach ELLERY (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 1055) läßt sich an Stelle des Anthracenöls Wassergasteer (s. Wassergas) sehr gut verwenden.

Die Naphthalinwaschung läßt sich neuerdings durch ein Verfahren ersetzen, das auf einer Verallgemeinerung der Beseitigung von örtlichen Naphthalinverstopfungen mit Hilfe von Lösungsmitteln, wie Xylol, beruht. Nach dem Tetralinverfahren der Fa. MARTINI & HÜNEKE, Berlin, das von SCHUSTER (*Gas- und Wasserfach* **1929**, 650. Vortrag auf der Stuttgarter Hauptversammlung 1930) ausführlich beschrieben wurde, setzt man dem gesamten erzeugten Leuchtgase so viel Tetralin dampfförmig zu, daß bei späterer Abkühlung des Gases die kondensierenden Tetralinmengen zur Auflösung des mitabgeschiedenen Naphthalins gerade ausreichen. Das flüssige Kondensat läuft in die Wassertöpfe und wird dort herausgepumpt. Gleichzeitig bietet das Tetralin einen guten Innenschutz der Rohrleitungen. In neuerer Zeit wird zur Reinigung von Leuchtgas und besonders dem für die Gasfernversorgung benutzten Koksofengase nach dem Vorschlag von LENZE-RETTENMEYER (*Gas- und Wasserfach* **1926**, 689; **1930**, 135) das Naphthalin durch Tiefkühlung abgeschieden, da es bei –5° praktisch in Gas unlöslich ist.

Die Auswaschung des Cyanwasserstoffs wird heute bei uns nur noch selten ausgeführt. Während der Cyangehalt des Gases nach der Teerscheidung je nach dem Ofensystem 100–400 g in 100 m^3 betrug, enthält das heutige Mischgas rund 50 *g* in 100 m^3, die zum größten Teil in der trockenen Reinigung gemeinsam mit dem Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Soweit man die Cyanwaschung noch betreibt, bedient man sich des Verfahrens von BUEB (*D. R. P.* 112459). Es beruht auf der Waschung des gekühlten teer- und naphthalinfreien Gases mit einer Eisenvitriollösung von solcher Dichte, daß deren Wassergehalt zur Absorption des Ammoniaks nicht ausreicht und die Eisenmenge im Verhältnis zum Ammoniak sehr groß ist. Es spielen sich folgende Reaktionen ab:

$$FeSO_4 + 2\,NH_3 + H_2S = FeS + (NH_4)_2\,SO_4;\quad FeS + 2\,NH_3 + 2\,HCN = Fe(CN)_2 + (NH_4)_2\,S;$$
$$2\,FeS + 6\,NH_3 + 6\,HCN = (NH_4)_2\,FeFe(CN)_6 + 2\,(NH_4)_2S.$$

Beide Cyanverbindungen sind unlöslich, gehen aber durch längere Einwirkung von Ammoniak und Cyan in lösliches Ammoniumferrocyanid über:

$$Fe(CN)_2 + 4\,NH_3 + 4\,HCN = (NH_4)_4Fe(CN)_6;\quad (NH_4)_2FeFe(CN)_6 + 6\,NH_3 + 6\,HCN = 2\,(NH_4)_4Fe(CN)_6.$$

Die BUEBsche Waschlauge enthält in 1 *l* 280 *g* $FeSO_4 + 7\,H_2O$ und liefert einen Schlamm mit einem Cyangehalt, der 18–20% $K_4Fe(CN)_6$ bzw. 12,2–13,5% $Fe_7(CN)_{18}$ entspricht, und 6–7% Ammoniak.

In neuerer Zeit scheint die Cyanwäsche wieder Bedeutung zu erlangen, da das Cyan bei dem derzeit praktisch erprobten Verfahren von BERTELSMANN (*D.R.P.* 415 206) gemeinsam mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff ausgewaschen und dabei zwangläufig abgeschieden wird.

Zur Waschung dient Eisensulfatlösung. Dem Gase oder der Waschflüssigkeit setzt man noch so viel Ammoniak zu, daß der Schwefelwasserstoff und das Cyan quantitativ gebunden werden. Es entstehen: Eisensulfid, die Eisencyanverbindungen und Ammonsulfat. Das Eisensulfid wird mit Schwefelsäure oder Ammonbisulfat in Schwefelwasserstoff und Eisensulfat umgewandelt, wobei die Cyanverbindungen unlöslich zurückbleiben. Der Schwefelwasserstoff wird für sich weiter verarbeitet (Absorption in Reinigungsmasse), das Eisensulfat dient nach dem Abscheiden der Cyanverbindungen aufs neue zum Waschen. Ammonsulfat kann durch Eindampfen der ausgebrannten, von Niederschlägen befreiten Waschlauge gewonnen werden.

Literatur betreffend Cyanwaschung: FOULIS, *E.P.* 9474 (1892); JORISSEN und RUTTEN, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 716, 769; OST und KIRSCHTEN, ebenda **1905**, 874; HAND, ebenda **1906**, 244; BERTELSMANN, ebenda **1919**, 205; MEZGER, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 165. — Siehe ferner Cyanverbindungen, Bd. **III**, 469, und Kokerei, Bd. **VI**, 694.

Das Ammoniak wird in deutschen Gaswerken bis jetzt stets mit Wasser ausgewaschen, wozu man Horden- und Standardwascher verschiedenster Art benutzt. Das gebräuchliche Verfahren ist bereits unter Kokerei (Bd. **VI**, 697) beschrieben worden. Das aus den Retorten austretende Rohgas enthält etwa 400 *g* Ammoniak in 100 m^3 (0,5 *g* in 100 *l*) und gibt davon während der Kühlung ungefähr 20% an das sich verdichtende Gaswasser ab, so daß es mit etwa 320 *g* in 100 m^3 in den Cyanwascher (falls dieser vorhanden) eintritt. In diesem verliert es beim Verfahren von BUEB $^1/_3$; daher verbleiben noch rund 200 *g* Ammoniak, die durch Auswaschen mit Wasser zu gewinnen sind. Man führt das Waschen stets in 2 Abschnitten aus. Am Gaseingang wäscht man mit schwachem Gaswasser und am Gasausgang mit Reinwasser. Der Ablauf der Reinwasserabteilung bildet, gemischt mit dem Kühlerablauf, das schwache Gaswasser. In einem guten Wascher wird das Ammoniak bis auf 1 *g* und weniger in 100 m^3 Gas ausgewaschen, und das ablaufende starke Gaswasser enthält 30—40 *g* Ammoniak in 1 *l*. LEYBOLD (*Journ. f. Gasbel.* **1890**, 241; **1893**, 141) fand z. B. bei Untersuchung eines Standardwaschers:

Temperatur des einfließenden Wassers 7,5°, des ausfließenden Wassers 10,5°.

Das Waschwasser enthält in 1 *l*: in Kammer I (Gasausgang) 0,385 *g* NH_3, in Kammer II 1,911 *g* NH_3, in Kammer III 4,320 *g* NH_3, in Kammer IV 8,397 *g* NH_3, in Kammer V 14,365 *g* NH_3, in Kammer VI 24,150 *g* NH_3, in Kammer VII (Gaseingang) 40,105 *g* NH_3.

Das Gas enthält in 100 m^3: beim Eintritt in den Wascher 227 *g* Ammoniak, beim Austritt aus dem Wascher 1,4 *g* Ammoniak. Gleichzeitig wurden aus 100 m^3 Gas noch 303,2 *g* Kohlendioxyd und 16 *g* Schwefel (als Schwefelwasserstoff) ausgewaschen.

Der Waschvorgang dient also auch zur Entlastung der Schwefelreinigung und zur Beseitigung von Kohlendioxyd. Zur Entlastung der Wascher empfiehlt HEINEMANN (*D. R. P.* 138 250), das Gas mit Dampfstrahlsaugern durch die Apparatur zu fördern und es auf diese Weise mit Wasserdampf zu beladen, der bei seiner Verdichtung im Kühler das Ammoniak absorbiert. Dr. C. OTTO & COMP. schlagen dagegen in den *D. R. P.* 171 203 und 174 695 vor, das Gas in einer langen, nach dem Eingang fallenden Leitung auf 80—60° zu kühlen. Die abgeschiedene Flüssigkeit fließt dem heißen Gase entgegen und gibt ihr Ammoniak daran ab. Kühlt man dann das Gas völlig, so scheidet sich der Wassernebel flüssig ab und absorbiert das Ammoniak, ein reiches Gaswasser bildend. Nach FILLUNGERS *D. R. P.* 209 847 und 215 533 soll man das Ammoniak anstatt mit Frischwasser mit dem gekühlten Ablauf der Gaswasserdestillierkolonnen (s. Ammoniak, Bd. **I**, 353 ff.), die in dem Fall ohne Kalkzusatz betrieben werden, auswaschen, da sich dann nach Ansicht des Erfinders keine fixen Ammoniaksalze im Gaswasser ansammeln können, weil sie durch die stets vorhandenen Pyridinbasen zersetzt werden. Die letztere Behauptung entspricht zwar nicht den Tatsachen, doch hat das Verfahren trotzdem viele Vorzüge. Es wird dabei die Verkrustung der Wascherhorden durch den Kalk aus dem Frischwasser vermieden und auch die Verkrustung der Abtreiber verringert, da man einen nur kleinen Teil des Gaswassers mit Kalk zu destillieren braucht (s. auch GROSSMANN, *Journ. Gaslight* **1906**, 515). Anstatt das Ammoniak erst mit Wasser zu absorbieren

und dieses dann durch Destillation und Absorption mit Schwefelsäure auf Ammoniumsulfat zu verarbeiten, kann man die Waschung des Gases selbst mit Schwefelsäure vornehmen. Dieses Verfahren wird in der Kokerei vielfach ausgeübt (s. Bd. **VI**, 699).

Über Versuche, das Gas durch Kühlen auf 0—2° zu reinigen, berichten LENZE und RETTENMAIER (*Gas- und Wasserfach* **1926**, 689); es ließ sich durch diese „Tiefkühlung" zwar die Naphthalinwäsche ersetzen, die Ammoniakwäsche wurde jedoch nur entlastet. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte ZIMPELL (*Gas- und Wasserfach* **1930**, 135).

Als letzte Verunreinigung sind die Schwefelverbindungen aus dem Gase zu entfernen. Sie bestehen vornehmlich aus Schwefelwasserstoff neben etwas Schwefelkohlenstoff und geringen Mengen von Mercaptanen, Thioäthern, Senfölen u. dgl. Ihre Gesamtmenge richtet sich vornehmlich nach dem Schwefelgehalt der entgasten Kohle und erreicht im Höchstfall 5000 *g* in 100 m^3, wovon nach WITZEK (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 21) 94—97% als Schwefelwasserstoff, 6—3% als organische Verbindungen vorhanden sind. Von organisch gebundenem Schwefel entfallen nach FRANCK (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 488) etwa 86% auf Schwefelkohlenstoff und der Rest auf die übrigen Verbindungen. Die Schwefelreinigung ist in erster Linie auf die Entfernung des Schwefelwasserstoffs und daneben, soweit tunlich, auch auf die des Schwefelkohlenstoffs gerichtet. Die übrigen Schwefelverbindungen berücksichtigt man nicht, da sie dem Gase seinen bezeichnenden, bei Gasausströmungen als Warnung dienenden Geruch verleihen und im übrigen ihre Menge auch zu gering ist. Sie macht noch nicht 1% des Gesamtschwefels aus.

Die ersten Versuche zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs gehen bis in die früheste Kindheit der Gasindustrie zurück und wurden von CLEGG bereits um 1806 mit Kalk ausgeführt. Im gleichen Jahr entnahm HEARD das *E. P.* 2941 auf die Bindung des Schwefels durch Destillieren der Kohle mit Kalk, durch Überleiten des Gases über erhitzten Kalk oder durch Behandlung mit Schwermetalloxyden. Diese Vorschläge kamen jedoch nicht zur Anwendung, da CLEGG die Waschung mit Kalkmilch einführte. Er entnahm 1815 das *E. P.* 3968 auf einen Kalkmilchwascher. Kurz darauf (1817) erschien das *E. P* 4142 von PHILIPS zur Behandlung des Gases mit festem Kalkhydrat, und dieses Verfahren hielt sich sehr lange. In Deutschland wurde es um 1865 aufgegeben, in England wird es stellenweise noch heute benutzt.

1835 empfahl PHILIPS, das Gas mit Aufschwemmungen von Eisenoxyden in Wasser zu waschen, was jedoch nicht beachtet wurde. Im Jahre 1846 begann dann LAMING seine erfolgreichen Versuche zur Reinigung des Gases mit feuchten, eisenhydroxydhaltigen Massen. Er setzte letztere aus Eisenvitriol, Kalk, Lehm und Wasser zusammen und oxydierte sie an der Luft. Die Massen reinigten gut, doch war ihre Bereitung zu umständlich. Erst als HOWITZ (*Journ. f. Gasbel.* **1863**, 270) statt ihrer das natürliche Raseneisenerz einführte, wurde wenigstens in Deutschland die Eisenreinigung allgemein aufgenommen und wird heute noch allein ausgeführt.

Die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxydhydrat verläuft nach der Gleichung I:

$$\text{I. } Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O. \quad \text{II. } Fe_2(OH)_6 + 3\,H_2S = 2\,FeS + S + 6\,H_2O.$$

Ist Ammoniak zugegen, so wird das Oxydhydrat erst unter Schwefelabscheidung reduziert, und es bildet sich Einfachschwefeleisen nach Gleichung II.

Da das Leuchtgas nun beim Eintritt in die Reinigung stets noch etwas Ammoniak enthält, verlaufen in der Praxis beide Reaktionen nebeneinander (s. auch GEDEL, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 400). Die Absorption ist ein exothermischer Vorgang und liefert für 1 m^3 Schwefelwasserstoff (= 1520 *g*) 222 *Kcal.*

Wenn die Gesamtmenge des Eisenhydroxyds in Schwefeleisen übergegangen ist, muß man die Masse durch frische ersetzen. Die schwarze, ausgebrauchte Masse wird an der Luft ausgebreitet, angefeuchtet und fleißig gewendet. Sie oxydiert sich dann unter Schwefelabscheidung wieder zu Oxydhydrat:

$$2\,FeS + 3\,O + 3\,H_2O = Fe_2(OH)_6 + 2\,S;\quad Fe_2S_3 + 3\,O + 3\,H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3\,S.$$

Diese Reaktion ist stark exothermisch und liefert für die 1 m^3 Schwefelwasserstoff entsprechende Schwefeleisenmenge 2160 *Kcal.* Im Höchstfall von 2,3 *Vol.-%*

Schwefelwasserstoff entstehen also aus dem Schwefeleisen, das 100 m^3 Gas geliefert hat, 4968 *Kcal.* bei dieser sog. Wiederbelebung der Masse. Das ist von Bedeutung, weil die Wärme zur Selbstentzündung der schwefelreichen Masse genügt; man muß sie also durch Umwenden und Anfeuchten beseitigen.

Valon (*Journ. f. Gasbel.* 1888, 820; **1889**, 403, 1154) hat empfohlen, die Wiederbelebung der Masse mit der Absorption dadurch zu vereinigen, daß man dem Gase Sauerstoff zusetzt, und Hundt (*Journ. f. Gasbel.* **1892**, 59) hat diesen Vorschlag durch Anwendung von Luft an Stelle des Sauerstoffs für die Praxis brauchbar gemacht. Dieses Verfahren hat sich sehr schnell eingebürgert und wird heute wohl allgemein ausgeführt. Man braucht theoretisch für einen Raumteil Schwefelwasserstoff 0,5 Raumteile Sauerstoff entsprechend 2,5 Raumteilen Luft, setzt aber gewöhnlich nur 1,5%, selten bis 3% Luft zu. Da bei diesem Reinigungsverfahren für 1 m^3 Schwefelwasserstoff 2382 *Kcal.* entstehen, tritt eine bemerkenswerte Austrocknung der feucht eingebrachten Masse ein, je mehr Luft man dem Gase zusetzt; daher bleibt man entweder unter der theoretisch erforderlichen Menge oder läßt mit dem Gase Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser in die Masse eintreten (s. auch Dexter, *Journ. f. Gasbel.* **1895**, 135).

Sofern man dem Gase nicht den Cyanwasserstoff durch Waschung entzogen hat, tritt in der Schwefelreinigung eine starke Absorption desselben ein, sobald die Reduktion der Masse begonnen hat:

$$Fe(OH)_2 + 2\,HCN = Fe(CN)_2 + 2\,H_2O;\quad FeS + 2\,HCN = Fe(CN)_2 + H_2S.$$

Bei der Wiederbelebung wird das entstandene Cyaneisen zu Berlinerblau oxydiert:

$$9\,Fe(CN)_2 + 3\,O + 3\,H_2O = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + Fe_2(OH)_6.$$

Die Absorption des Cyans wird der Reduktion des Eisenhydroxyds wegen durch die Gegenwart von Ammoniak begünstigt, wenn nicht gar allein ermöglicht. Enthält das Gas gleichzeitig Sauerstoff, so tritt eine von dessen Menge abhängige Rhodanbildung ein, daher bei der Reinigung unter Luftzusatz zum Gase stets wesentliche Cyanmengen verlorengehen. Ausgebrauchte Masse enthält bis 50% Schwefel und bis 15% Berlinerblau. Ist sie unter Luftzusatz zum Gase benutzt worden, so beträgt der Blaugehalt 8% und vor allem bei dem heutigen Mischgas bis unter 2%. Durch die Reinigung wird der Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff restlos und der an Cyanwasserstoff bis auf etwa 10% der Gesamtmenge entfernt.

Die heute gebräuchlichen Reinigungsmassen sind teils natürlichen, teils künstlichen Ursprungs. An natürlichen Massen benutzt man in der norddeutschen Niederung, in Holland, Skandinavien, Polen u. s. w. vorkommende, mulmige, hydratische Eisenerze, wie Raseneisenstein, Wiesen-, Sumpf- oder Morasterz, und Quellenocker mit 50—75% Eisenoxydgehalt. Künstliche Massen fallen bei der Bauxitverarbeitung (Bd. **I**, 305) ab (Lux-Masse, Lauta-Masse) oder werden durch Verrosten von Eisenabfällen gewonnen (Deicke-Masse). Sie enthalten ebenfalls 50% Eisenoxyd und mehr, die Lux- und Lauta Massen (Bd. **I**, 305) außerdem beträchtliche Alkalimengen. Der Wert der Massen hängt lediglich vom Gehalt an Eisenhydroxyd ab. Als Beispiel für die Zusammensetzung von Reinigungsmassen mögen folgende Analysenergebnisse dienen:

	Fe_2O_3	FeO	Sand und Ton	Hydratwasser und Organisches	MnO	Carbonate u. s. w.	Alkali
Erz von Gröditz . . .	75,21		7,01	14,57		3,21	–
„ „ Kalau . . .	52,06	–	14,16	28,44		5,34	–
„ „ Holland . . .	57,0	4,3	11,6	22,00	.	4,50	–
Quellenocker von Franzensbad	59,8	0,8	9,5	25,40	–		–
Quellenocker aus der Wasserenteisenung . .	48,25	–	12,79	10,41	3,03	5,89	–
Lux-Masse	53,7	–	10,1	14,0	–		22,2

Über die ausgebrauchte Reinigungsmasse und ihre Verarbeitung s. Cyanverbindungen, Bd. **III**, 487.

Die Vorrichtungen, in denen man die Masse mit dem Gase in Berührung bringt, die sog. Reiniger, sind flache, gußeiserne Kästen von 1,3—1,5 *m* Tiefe und einer Grundfläche bis zu 100 m^2, in denen die Masse auf mehreren, übereinander liegenden Holzhorden ausgebreitet ist in der Weise, wie es der in Abb. 173 dargestellte Querschnitt zeigt. Der Deckel des Kastens taucht tief in eine Wassertasse ein und wird durch Schraubzwingen festgehalten. Statt der nassen Dichtung wendet man auch trockene Dichtung mit Gummiwulsten oder Weißmetalleingüssen an. Die Kästen schraubt man aus gußeisernen Platten mit Flanschen zusammen; der Deckel ist aus Eisenblech und mit Schienen versteift. Zu seiner Bedienung benutzt man Laufkatzen oder Laufkräne oder bewirkt das Heben und Senken mittels in den Kasten eingebauter Wasserdruckzylinder.

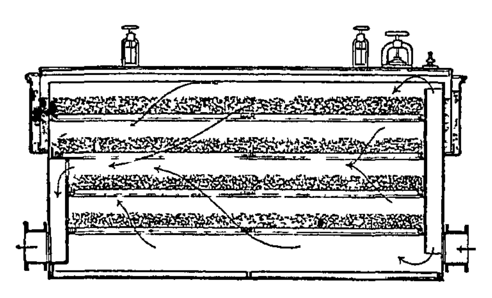


Abb. 173. Schnitt durch einen beschickten Reiniger.

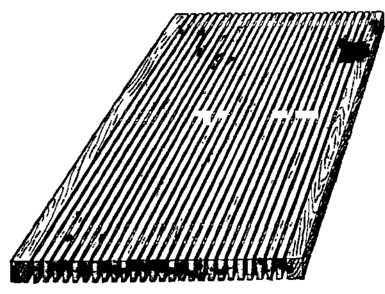


Abb. 174. Stabhorde.

Der einfachste Reinigereinbau besteht aus engspaltigen Stabhorden (Abb. 174), die auf T-Eisen zu 3 oder 4 übereinander angebracht und 15—30 *cm* hoch mit Masse beschickt werden. Man kann bei dieser Anordnung 0,6—0,8 m^3 Masse für 1 m^2 Reinigerfläche einbringen. Das Gas strömt gleichzeitig vom Deckel und vom Boden her in die Masse ein, durchdringt 2 Schichten derselben und zieht in der Mitte ab. Legt man in die Masseschichten Brettchen, weitspaltige Roste od. dgl. ein, so kann man sie bis 60 *cm* hoch schichten, ohne ihre Lockerheit und Durchlässigkeit zu verringern. JÄGER (*Journ. f. Gasbel.* **1902**, 261) schichtet, wie man in Abb. 175 sieht, die Masse über Dreikantstäben in der ganzen Höhe des Kastens auf und läßt das Gas waagrecht durch die senkrecht stehenden Schichten streichen; die freie Angriffsfläche ist dann etwa 5mal so groß wie bei waagrechten Schichten auf Stabhorden. Eine ähnliche Schichtung erreicht man auch durch senkrechtstehende Jalousiehorden (MERZ, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 568), die auch bei sehr hohen Kästen, den sog. Hochreinigern, angewendet werden.

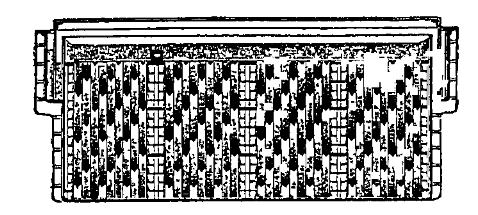


Abb. 175. Querschnitt eines Kastens mit JAGER-Horden.

Die Masse muß vor dem Beschicken der Roste, wenn erforderlich, zerkleinert und gut gemischt werden. Ist sie zu dicht (LUX- und LAUTA-Masse), so wird sie durch Zusatz von lockerer Masse, Sägemehl, Streutorf oder Koksasche aufgelockert. Dann wird sie so stark angefeuchtet, daß sie sich beim Drücken ballt, ohne zu kleben, und gleichmäßig und locker auf die Horden gebracht, so daß keine Hohlräume entstehen. Man ordnet die Kästen zu 4 nebeneinander oder im Quadrat an und verbindet sie untereinander und mit der Zu- und Abgangsleitung unter Einlage von Teller- oder Tauchglockenventilen, sog. Wechselventilen, derart, daß man sie in beliebiger Reihenfolge schalten kann. Es sind stets mindestens 3 Kästen so hintereinander

geschaltet, daß das Gas zuerst mit der am längsten in Gebrauch befindlichen Masse und zuletzt mit frischer Masse in Berührung kommt. Vor dem Eintritt in den letzten Kasten soll das Gas schon frei von Schwefelwasserstoff sein, so daß dieser Kasten nur als Sicherheit dient. Tritt an dieser Stelle Schwefelwasserstoff aus, so wird der erste Kasten zur Neubeschickung ausgeschaltet und ein frisch beschickter Kasten als letzter eingeschaltet.

Da man früher die Gasgeschwindigkeit im Reiniger als maßgebend für die Reinigungswirkung ansah (KUNATH, *Journ. Gasbel.* **1886**, 979), berechnete man die Größe der Anlage nach dem Verhältnis der Reinigergrundfläche zur täglichen Gaserzeugung, u. zw. nahm man eine Höchstgeschwindigkeit von 5 *mm* in 1″ und 0,23 m^2 Reinigerfläche für 100 m^3 Gas in 24^h an. Durch Versuche von MERZ (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 221) und BÖSSNER (*Journ. f. Gasbel.* **1908**, 777) ist jedoch nachgewiesen worden, daß lediglich das Mengenverhältnis zwischen Masse und Gas maßgebend ist, u. zw. muß für 1000 m^3 Gas täglich mindestens 1 m^3 Masse verfügbar sein. 1 m^3 guter Masse vermag, bis Wiederbelebung nötig ist, 4000—5000 m^3 Gas zu reinigen. Durch Luftzusatz zum Gase läßt sich die Leistung beim heutigen Normalgas bis auf 100 000 m^3 steigern.

Die Zuführung der erforderlichen Luftmenge zum Gase kann entweder auf der Saug- oder Druckseite der Reinigungsanlage geschehen. Genügt der Unterdruck zum Ansaugen der Luft, was z. B. vor und hinter den Luftkühlern der Fall ist, so braucht man an das Gasrohr nur eine Luftleitung anzuschließen, in die ein Gasmesser eingeschaltet ist. Reicht der Unterdruck nicht aus oder herrscht in der Gasleitung Überdruck, so muß man Schöpfgasmesser, Dampfstrahlgebläse, Ventilatoren od. dgl. zu Hilfe nehmen. Die Regelung der Luftmenge geschieht durch Kaliberscheiben oder besser durch zwangläufige Verbindung des Luftmessers mit dem Stationsgasmesser. Legt man Wert auf die Gewinnung des Cyanwasserstoffs, so wird die Luft erst hinter dem Cyanwascher in das Gas eingeführt, da sonst große Cyanverluste durch Rhodanbildung eintreten.

Da die Trockenreinigung des Gases sehr viel Platz erfordert und viel Handarbeit verlangt, hat man schon seit langem versucht, den Schwefelwasserstoff auf nassem Wege zu entfernen. Bereits um die Mitte der Achtzigerjahre des vorigen Jahrhunderts hat CLAUS (*Journ. f. Gasbel.* **1887**, 1033; **1892**, 59) vorgeschlagen, dies mittels Gaswassers auszuführen. Er setzte dem Gase Ammoniak zu und wusch es dann im Gegenstrom mit gereinigtem Ammoniakwasser und mit reinem Wasser. Dadurch wurden Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd an Ammoniak gebunden und absorbiert. Den Wascherablauf erhitzte man in Kolonnenapparaten auf 95° und spaltete dadurch Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd ab, während das Ammoniak gelöst blieb. Der gekühlte Kolonnenablauf diente wieder zum Waschen des Gases. Das Verfahren ist nach kurzem Gebrauch für den genannten Zweck nicht weiter benutzt worden, wird aber teilweise bei der Gaswasserverarbeitung angewendet (s. Ammoniak, Bd. **I**, 358). Später wurde es wieder von O. NEILL (Progressive Age **1912**, 868) empfohlen und ist z. B. auf dem Gaswerk zu Geneva, N. Y., in Betrieb genommen worden.

Nach BURSCHELL (*D. R. P.* 114 004) wäscht man das Gas mit Lösungen, die Eisenoxyd- und Kupfersalze enthalten. Es entsteht dann Schwefelkupfer, das von dem Eisenoxydsalz unter Schwefelabscheidung und Rückbildung des Kupfersalzes zersetzt wird. Das entstandene Eisenoxydulsalz wird an der Luft wieder oxydiert. Nach *D. R. P.* 170 134 benutzt man statt dessen alkalische Eisenlösungen. In ähnlicher Weise wäscht man nach dem *D. R. P.* 181 063 der GEWERKSCHAFT MESSEL das Gas mit sauer reagierenden Lösungen von neutralen oder basischen Eisensalzen organischer Oxycarbonsäuren, vornehmlich der Milchsäure, und oxydiert die unter Schwefelabscheidung reduzierte Lösung unter Erwärmen an der Luft. CISELET und DEGUIDE (*D. R. P.* 288 767) empfehlen ebenfalls die Waschung mit Eisenoxydsalzlösung, ebenso PINTSCH, STRACHE und HILLER (*D. R. P.* 283 601); nach *D. R. P.* 286 374 wenden die letztgenannten Erfinder auch Gemische von Eisen- und Kupfersalzlösungen an. RAUPP und THILO (*D. R. P.* 230 502) wollen das Gas mit Natronlauge, PETIT (Het Gas **1915**, 242) mit Pottaschelösung, BERGH (*D. R. P.* 272 094) mit einer eisenchlorürhaltigen Zinklösung bei Gegenwart von Calciumcarbonat waschen; beim letztgenannten Verfahren soll gleichzeitig der Cyanwasser-

stoff absorbiert werden. BERGFELD (*D. R. P.* 263 905) empfiehlt, eine 10%ige Jodkaliumlösung zu elektrolysieren und mit der jodhaltigen Anodenflüssigkeit das noch ammoniakhaltige Gas zu waschen:

$$H_2S + 2J + 2\,NH_3 = 2\,NH_4J + S.$$

Darauf werden Kathoden- und Anodenflüssigkeit miteinander erhitzt, Ammoniak ausgetrieben und Jodkalium zurückgebildet. Nach BEHRENS (*D. R. P.* 283 445) soll man Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd durch Kohle absorbieren, die in Wasser aufgeschwemmt ist. Soweit die Naßverfahren zur Schwefelwasserstoffreinigung des Gases praktische Bedeutung erlangt haben, sind sie im Abschnitt Kokerei, Bd. VI, 701 abgehandelt worden. Siehe auch das Verfahren von BERTELSMANN, S. 334.

Eine andere Aufgabe, deren Lösung man seit langem anstrebt, ist die Oxydation des Schwefelwasserstoffs und die Gewinnung des Oxydationsprodukts zusammen mit Ammoniak als Ammoniumsulfat. Die bezüglichen Verfahren sind bereits bei der Herstellung des Ammoniumsulfats beschrieben worden, worauf verwiesen sei (s. Ammoniumverbindungen, Bd. I, 448).

In neuerer Zeit oxydiert man den Schwefelwasserstoff an A-Kohle zu Schwefel, den man mittels Ammonsulfidlösung aus der A-Kohle extrahiert und durch Auskochen unter Druck ausfällt und niederschmilzt (ENGELHARDT, *Gas- und Wasserfach* **1928**, 290).

Da sehr schwefelreiche Kohlen, besonders die englischen, Gase mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Schwefelkohlenstoff liefern, sind auch zur Entfernung dieser Verunreinigung mancherlei Verfahren ausgearbeitet worden. Man kann sie in 2 Gruppen ordnen, nämlich in Zersetzungs- und Absorptionsverfahren. Um den Schwefelkohlenstoff zu zersetzen, wird das schwefelhaltige Gas nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs über erhitzte Kontaktsubstanzen geleitet, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserdampf. BOWDITH empfiehlt als Kontaktsubstanz Kalk, THOMPSON und HARCOURT metallisches Eisen (GREVILLE, *Journ. Gaslight* **1889**, 835). EVANS (*Journ. Soc. chem. Ind.* **1915**, 9; **1916**, 581) hat mit gutem Erfolg fein verteiltes Nickel angewendet und das Gas bei 450° darübergeleitet. Nach CARPENTER (*Journ. Gasligth* **1913** [123], 30), der das Verfahren auf einem Londoner Gaswerk im großen erprobte, soll dabei eine fast quantitative Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs in Schwefelwasserstoff eintreten, der natürlich in üblicher Weise entfernt werden muß. WITZEK (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 21), MATWIN (ebenda **1909**, 602) und andere haben ebenfalls nachgewiesen, daß glühende Metalle, aber auch Bimsstein u. dgl., recht gut wirken; RIDEAL und TAYLOR benutzen einen *Fe-Cr*-Oxyd-Katalysator, an dem Wasserdampf den Schwefelkohlenstoff in Schwefelwasserstoff umwandelt, der sich seinerseits in bekannter Weise leicht entfernen läßt.

Von den Absorptionsverfahren ist das mit Bindung des Schwefelkohlenstoffs an Schwefelcalcium arbeitende das älteste. Es beruht auf der Bildung von Sulfocarbonat: $CaS + CS_2 = CaCS_3$; $Ca(SH)_2 + CS_2 = CaCS_3 + H_2S$; $Ca(SH)(OH) + CS_2 = CaCS_3 + H_2O$ und wird in England viel angewendet. Zu seiner Ausführung beschickt man 4 Reinigerkasten mit gelöschtem Kalk und wechselt die Besckickung der ersten 3 Kästen häufig gegen frische aus. Der letzte Kasten erhält dann dauernd kohlendioxydfreies, schwefelreiches Gas, und sein Inhalt verwandelt sich in Calciumsulfhydrat, das den Schwefelkohlenstoff absorbiert. PIPPIG und TRACHMANN (*D. R. P.* 119 884, 120 155, 121 064) absorbieren den Schwefelkohlenstoff als Sulfocarbanilid mit einer Lösung von Anilin und Schwefel in Alkohol: $CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(NH \cdot C_6H_5)_2 + H_2S$.

FR. FRANK (*Journ. f. Gasbel.* **1903**, 488) hat das Verfahren geprüft und gefunden, daß hochsiedende Teeröle als Lösungsmittel an Stelle des Alkohols vorzuziehen sind. Man kann den Schwefelgehalt des Gases leicht auf 5–10 *g* in 100 m^3 verringern, verbraucht allerdings für 1 *g* Schwefel 2,9 *g* Anilin. Nach Arbeiten von MAYER und FEHLMANN (*Journ. f. Gasbel.* **1910**, 523) wird die Wirkung des Verfahrens durch Zusatz von Metalloxyden, besonders von Quecksilberoxyd, bedeutend erhöht. Das sog. Athionverfahren hat KNOEVENAGEL (*Journ. f. Gasbel.* **1913**, 757) angegeben. Bei diesem behandelt man das kohlendioxydfreie Gas mit Alkalicellulose, die aus Sulfitcellulose und Natronlauge hergestellt und trocken angewendet wird. Die Bindung des Schwefelkohlenstoffs erfolgt dann unter Bildung von Cellulosexanthogenat, das auf Viscose verarbeitet werden kann. Das Verfahren ist KNOEVENAGEL, REIS und KUCKUCK unter *D. R. P.* 250 909 geschützt. Für deutsche Verhältnisse haben alle diese Verfahren wenig Wert, da man dem Gehalt des Gases an organischem Schwefel wenig Gewicht beizulegen braucht; für England mit seinen zum Teil sehr schwefelreichen Gaskohlen sind sie von weit größerem Interesse.

Der durch den Krieg hervorgerufene Mangel an flüssigen Brenn- und Treibölen hat viele Gaswerke gezwungen, auch das Benzol aus dem Gas auszuwaschen. Bezüglich der dafür angewendeten Verfahren s. Kokerei, Bd. VI, 702. Erwähnt sei, daß besonders in Frankreich das Benzol mittels aktiver Kohle adsorbiert und durch Behandeln mit Wasserdampf daraus wieder abgeschieden wird. Vergleiche Wiedergewinnung von Gasen u. s. w.

In neuerer Zeit versucht man auch das Gas zu trocknen. Als Trockenmittel dienen: Chlorcalcium, Schwefelsäure, Glycerin und sonstige hygroskopische Flüssigkeiten sowie Kieselsäuregel (STAVORINUS, Het Gas **1928**, 70. 110; PARKER, Gas-Journ. Nr. 3338, 361; MEZGER und PISTOR, *Gas- und Wasserfach* **1930**, 193).

Literatur betreffend Steigrohre und Vorlage; LUX, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 1012; HEEKMANN, ebenda **1900**, 412; BESEMFELDER, ebenda **1904**, 163; HEMPEL, ebenda **1905**, 385; KRUG, ebenda **1912**, 481; ZOLLIKOFER, *Gas- und Wasserfach* **1923**, 329.

D. R. P.: *Bamag* 37798, 103 440, 137 002, 154 014; RUPPERT 40030; PRICE 60288; ANDRÉ 62078; HEEKMANN 99540; DIDIER 110 356; BLUM, D. R. G. M. 134 766; HORN 110 147, 175 842; BÄR 147 537; KAEMPFE 153 101; HEMPEL 158 374; RIES 202 578; KLÖNNE 224 592, 233 814; DESSAUER VERTIKALOFEN-GES. 229 484; BREUER 231 725; GRÜTER 265 764; SCHÜLER 272 141; WILHELM 352 524; LAKAFF 377 306.

Betreffend Teerbeseitigung aus Steigrohr und Vorlage: LANGEN, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 311, 553; EITNER, ebenda **1889**, 354; GEYER, ebenda **1893**, 327; LIEGEL, ebenda **1899**, 521; ebenda **1901**, 918; BURGEMEISTER, ebenda **1903**, 66; COUDELON, *Journ. Gaslgth* **147**, Nr. 2933, 243.

D. R. P.: FLEISCHHAUER 69434; FABIAN 120 651; *Bamag* 125 595, 139 075, 246 303; KONTINENTALGAS-GES. 170 359; RIES 192 296; DIDIER 241 632; PINTSCH 262 322; GRONO 268 781.

Betreffend Naphthalin im Gas: BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1892**, 569. — ALLEN, ebenda **1899**, 690. — SCHLUMBERGER, ebenda **1912**, 1257. — THOMAS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1916**, 506. — BUNTE, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 181.

Betreffend Auswaschen des Naphthalins: FLEISCHER, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 201; BUEB, ebenda **1899**, 469; **1900**, 747; RITZINGER, ebenda **1903**, 44; KEPPELER, ebenda **1904**, 245; PANNERTZ, ebenda **1905**, 921; **1907**, 568; **1911**, 913, 1004; **1912**, 148, 305; **1913**, 509; ALLNER, ebenda **1909**, 490; RUTTEN, ebenda **1909**, 694; GILL, ebenda **1910**, 1097; BAYER, ebenda **1911**, 496; ZWARG, ebenda **1911**, 837; VOLQUARDTS, ebenda **1912**, 815; SCHWEIZER, *Wasser u. Gas* **1912/13**, 215. — BEUTHNER, *Journ. f. Gasbel.* **1913**, 354; MACLEOD, *Journ. chem. Soc. Ind.* **1914**, 299; FRONSAC, *Rev. gén. Chim. pure appl.* **1914**, 4; WOHL, Österr. Z. f. Gas- und Wasserfach **1916**, 132; OTT und HINDEN, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 661.

D. R. P.: ERDMANN 71621; *Bamag* 121 841; HULTMAN 268 070; BERGFELD 270 204; OTTO & Co. 274 957.

Betreffend Reinigung von Schwefelwasserstoff: KUNATH, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 979; JOLY, ebenda **1887**, 1033; HUNT, ebenda **1891**, 1004; **1892**, 59; LEYBOLD, ebenda **1892**, 465; ZOBEL, ebenda **1893**, 29; MERZ, ebenda **1903**, 221; BUNTE, ebenda **1903**, 709; BÄRENFÄNGER, ebenda **1904**, 388; SAMTLEBEN, ebenda **1905**, 169; HOLGATE, ebenda **1905**, 332; FELD, ebenda **1908**, 688, BÖSSNER, ebenda **1908**, 777; STAVORINUS, ebenda **1910**, 705; ALLNER, ebenda **1910**, 733; WOLFFRAM, ebenda **1911**, 299; TREBST, ebenda **1011**, 484; O'NEILL, ebenda **1913**, 304; ANDERSON, ebenda **1914**, 547; **1916**, 309; MADSEN, *Chem.-Ztg. Repert.* **1916**, 241; PETIT, Het Gas **1915**, 242; PFEIFFER, *Wasser und Gas* **1915/16**, 200; BERTELSMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 3, 21; SCHERMANN, ebenda **1919**, 77; LIESE, ebenda **1919**, 113; GOLDSMITH, Gas-Journ, **150**, Nr. 2973, 264; KRAUSE, *Journ. f. Gasbel.* **1920**, 611; ROSZBERG, *Gas- und Wasserfach* **1923**, 154; THAU, ebenda **1926**, 125; BÄHR, ebenda **1928**, 169, 204; OFFE, ebenda **1928**, 222; H. BRÜCKNER, ebenda **1929**, 442.

Betreffend Reinigungsmassen: SCHILLING, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 322; HOOD und SALAMON, ebenda **1894**, 282; AUERBACH, ebenda **1897**, 249; MENZEL, ebenda **1903**, 568; JÄGER, ebenda **1903**, 745; v. FEILITZSCH, ebenda **1905**, 614; TYSOE, ebenda **1908**, 186; TERNEDEN, ebenda **1908**, 490; LUX, ebenda **1908**, 859, KUNBERGER, ebenda **1914**, 43.

Betreffend Reiniger: ALLIROL, ebenda **1895**, 232; MERZ, ebenda **1898**, 591; GREEN, ebenda **1898**, 769; JÄGER, ebenda **1902**, 261; HEMPEL, ebenda **1905**, 385; SCHMIEDT, ebenda **1910**, 31; **1912**, 262; FÖRTSCH, ebenda **1912**, 99, 262.

D. R. P.: RUPPERT 39371, 40263; POHL 41572; SUKOW 58281; LEDIG 41058; MERZ 105 286; 116 875, 153 645; ZSCHOCKE 108 469, 177 872; *Bamag* 113 214, 151 570, 172 658, 179 993, 235 269, 246 583, 257 637; KLÖNNE 140 158; FABEN 144 005; HEMPEL 145 089; REDMAN 175 848; HUNDESHAGEN 175 851; HEIMSOTH 180 604; SCHMIEDT 183 921, 211 701, 225 734, 225 946; SPENCER 193 810; MATTHEW 195 905; STRACHE 201 200; BAYENTHAL 218 636; RUNKEL 255 033; LÜDERITZ 263 593; DIEKMANN 308 107; LUDWIG 318 670, 318 671; FRANKE 352 790.

Betreffend Wechselvorrichtungen: *Bamag* 87387; HIPPLR 89246; REICHLING 160 396; REDMAN 177 221; LUDWIG 329 974.

Betreffend Wiederbelebung der Masse: DEXTER, *Journ. f. Gasbel.* **1895**, 135; LEYBOLD, ebenda **1896**, 500; BECKER ebenda **1912**, 263.

D. R. P.: BOCK 162 606; HJORTH 163 657; ASBECK 175 850; BAYENTHAL 175 850, 200 159, 200 942; OPPERMANN 220 953; SCHMITTMANN 221 857, 223 512; BURKHEISER 239 678.

Betreffend Reinigen unter Luftzuführung: VALON, *Journ. f. Gasbel.* **1888**, 349, 820; HELCK, ebenda **1898**, 693; MENZEL, ebenda **1901**, 269; BREITKOPF, ebenda **1902**, 225; BECKER, ebenda **1902**, 438; GROTHE, ebenda 467; PFLÜCKE, ebenda **1902**, 725; KONTINENTALGAS-GES., ebenda **1902**, 782; KIRCHBERGER, ebenda **1902**, 922; BURGEMEISTER, ebenda **1903**, 65.

D. R. P.: KONTINENTALGAS-GES. 139 856; PINTSCH 152 235; *Bamag* 154 994; CHOLLAR 117 725.

Betreffend Auswaschen des Schwefelwasserstoffs: CLAUS 39277; VALON 45439; ESTCOURT 45948; GROTHE & PETRI 78898; SUKOW 79064; CHOLLAR 117 725; BURSCHELL 144 004, 170 134; RIEPE 159 613; MESSEL 181 063; MARÉCHAL, 170 409; HELSING 209 960; BURKHEISER 220 632, 235 870, 263 593, 262 979; HIRZEL, 223 468; RAUPP & THIELE 230 502; FRITSCHE 250 243, 251 353; HULTMANN 268 070, BERGFELD 255 593, 263 905; BERGH 272 094; PINTSCH, STRACHE & HILLER 283 601, 268 374; BEHRENS 283 445; CISELET & DEGUIDE 288 767; MUHLERT 306 988; *BASF* 299 163, 302 555, 303 292, 331 332, 333 755, 338 524, 348 408, 348 409, 348 410, 355 191, 357 053, 368 245.

Betreffend Entfernen des Schwefelkohlenstoffs: GREVILLE, *Journ. Gaslight* **1889**, 835; **1903**, 294; GOODNO, Gas World **1893**, 296; WITZECK, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 21; FRANCK, ebenda **1903**, 488; DOUGAN, *Journ. Gasligth* **1904**, 840; SAMTLEBEN, *Journ. f. Gasbel.* **1909**, 117; MATWIN, ebenda **1909**, 602; MAYER & FEHLMANN, ebenda **1910**, 523; FUNCK, ebenda **1910**, 869; ROSS und

RACE, ebenda **1910**, 878; HALL, ebenda **1911**, 367; GUILLET, ebenda **1913**, 728; KNOEVENAGEL, ebenda **1913**, 757; KUCKUK, ebenda **1913**, 788; CARPENTER, *Journ. Gaslight* **1913** (123) 30; LAYTON, ebenda **1913**, 491; EWANS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1915**, 9; CLOWES, ebenda **1916**, 581; WANNER, *Chem.-Ztg. Repert.* **1916**, 414.

D. R. P.: PIPPIG 119 884, 120 155, 121 064; ROSITZER ZUCKERRAFFINERIE 157 563; MAYER & FEHLMANN 216 463; LAWRENCE 233 155; KNOEVENAGEL 250 909: HALL 304 898.

Bezüglich der Literatur betreffend Kühlung, Saugung, Teerscheidung, Auswaschung von Ammoniak und Benzol s. Kokerei, Bd. **VI**, 694 ff.

Das reine Leuchtgas. Durch die Kühlung und Reinigung werden an Gasen und Dämpfen etwa 35 *Vol.-%* entsprechend 45 *Gew.-%* des Rohgases abgeschieden, und man erhält ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, das völlig frei von Teer und Schwefelwasserstoff ist. An Verunreinigungen sind unter regelrechten Verhältnissen darin enthalten:

Ammoniak 0,0–1,0 *g* in 100 m^3	Cyanwasserstoff 10–30 *g* in 100 m^3	Kohlendioxyd . . 2–4%
Schwefel . 10–50 „ „ 100 „	Naphthalin . . 2–20 „ „ 100 „	Sauerstoff . . . 0–0,5%
		Stickstoff 1–5%

Die Zusammensetzung des reinen Kohlengases und die des heutigen Mischgases (bestehend aus etwa 60% Kohlengas +40% Wassergas) beträgt in runden Zahlen:

	Kohlengas	Mischgas		Kohlengas	Mischgas
CO_2	2 %	3%	CO	7%	17%
O_2	bis 0,5%	bis 0,5%	H_2	50%	50%
N_2	5 %	8%	Oberer Heizwert	5590 *Kcal./m³*	4350 *Kcal./m³*
C_nH_m	3,5%	2%	Der untere Heizwert ist um etwa 10% kleiner.		
CH_4	32,5%	20%			

In neuerer Zeit schenkt man der sog. Entgiftung des Gases wieder größere Beachtung. Der giftige Bestandteil ist das Kohlenoxyd, zu dessen Entfernung verschiedene Methoden (KEMMER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 744) bekannt sind: 1. die fraktionierte Tiefkühlung, wie sie zur Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas nach BRONN (s. Kokerei, Bd. **VI**, 706) bereits praktisch ausgeführt wird; 2. die katalytische Umwandlung in Wasserstoff und Kohlensäure mittels Wasserdampfes nach: $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ (s. Bd. **I**, 377); 3. die katalytische Umwandlung in Methan nach: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$; 4. die Auswaschung mit Kupferchlorürlösungen; 5. die Umwandlung in Calciumcarbonat mit Ätzkalk und Wasserdampf nach: $CO + CaO + 2H_2O = CaCO_3 + 2H_2$. Eine wirtschaftliche Lösung ist bisher nicht bekannt, doch sind Versuche in dieser Richtung im Gange (BERTELSMANN, Vortrag auf der Weltkraftkonferenz, Berlin 1930).

Gasbehälter. Nach der Reinigung wird das Gas in Behältern aufgespeichert und aus diesen in das Rohrnetz abgegeben. Als Behälter benutzt man meist durch Wasser abgeschlossene Eisenblechglocken, die vom Gase hochgetrieben und getragen werden. Diese Art der Aufsammlung ist für Laboratoriumszwecke von LAVOISIER 1787 angegeben (Traité élémentaire, Paris 1789) und von MURDOCH bei der Leuchtgasfabrikation angewendet worden; CLEGG entnahm bereits 1818 ein *E. P.* 4283 auf einen eisernen Gasbehälter. Anfangs waren die Glocken einteilig, später teilte man das zylindrische Stück in mehrere Abschnitte derart, daß sich beim Senken der Glocken die Abschnitte ineinander schoben und sich beim Heben fernrohrartig auseinanderzogen. Behälter mit derartigen Glocken, sog. Teleskopbehälter, sind bereits sehr lange in Gebrauch und heute allgemein verbreitet. Die Größe der Gasbehälter richtet sich nach der Gaserzeugung und wird erfahrungsgemäß derart bemessen, daß man $^1/_2$ bis $^3/_4$ des höchsten Tagesverbrauchs aufspeichern kann.

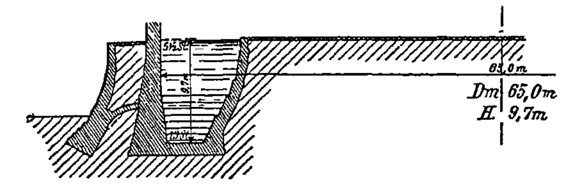


Abb. 176. Mauerprofil für Wasserbecken.

Das Wasserbecken, in dem die Behälterglocke schwimmt, wird entweder in Stein oder in Eisen ausgeführt. Steinerne Becken mauert man aus Klinkern mit Portlandzementmörtel auf oder

stellt sie aus Stampfbeton her, der nachher mit fettem Zementmörtel verputzt wird. Inmitten des Beckens läßt man oft einen Erdkegel stehen, der ebenfalls mit Beton beschlagen und verputzt wird. Es entsteht dadurch eine ringförmige Wasserinne, wie es das Profil in Abb. 176, das bei den Berliner Gaswerken gebräuchlich ist, zeigt. Die Gestalt des Profils richtet sich im übrigen nach dem Baugrund. Eiserne Becken stellt man aus Kesselblech in den verschiedensten Formen her. Bei größeren Becken wendet man gewöhnlich freitragende Böden an, die so gestaltet sind, daß auch hier eine ringförmige Wasserrinne entsteht. In das Becken baut man ein Gespärre aus Eisenkonstruktion ein, auf dem die Behälterglocke ruht, wenn sie leer ist. Die Gaszu- und -ableitung wird in das Becken ein- und in diesem über den höchsten Wasserstand hinausgeführt, Absperrschieber und Wassertöpfe bringt man außerhalb des Beckens an, so daß sie bequem bedient werden können.

Die Glocke wird teleskopiert in der Weise, wie es in Abb. 177 schematisch dargestellt ist. Jeder Abschnitt des Glockenmantels, Auszug oder Schuß genannt, ist am oberen Rande U-förmig nach innen (Haken) und am unteren ebenso nach außen (Tasse) umgebogen. Die Tasse ist mit Wasser gefüllt, durch das der eingreifende Haken gasdicht abgeschlossen wird. Haken und Tasse pflegt man aus Stahlblech zu pressen, während Glocke und Mantel aus bestem Holzkohleneisen zusammengenietet sind. Die Glocke und jeder ihrer Auszüge werden mit radial oder tangential angreifenden Rollen an Schienen oder freitragend an Spannseilen geführt. Man stellt die Gasbehälter entweder im Freien oder in besonderen Gebäuden auf. Im letzteren Fall kann man das Führungsgerüst schwächer ausführen. Im Winter muß man für die Heizung des Sperrwassers im Becken und in den Tassen sorgen, was durch Dampf oder Warmwasserumlaufheizung geschieht.

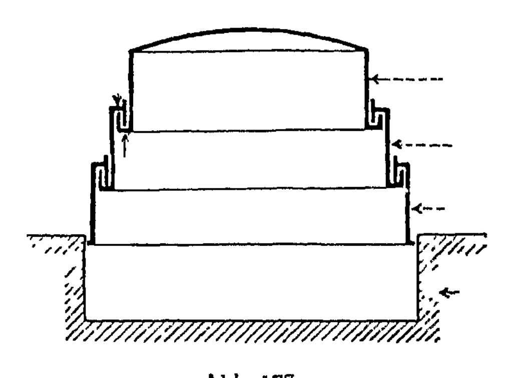


Abb. 177.
Schema eines Teleskopbehälters mit ausgezogener Glocke.

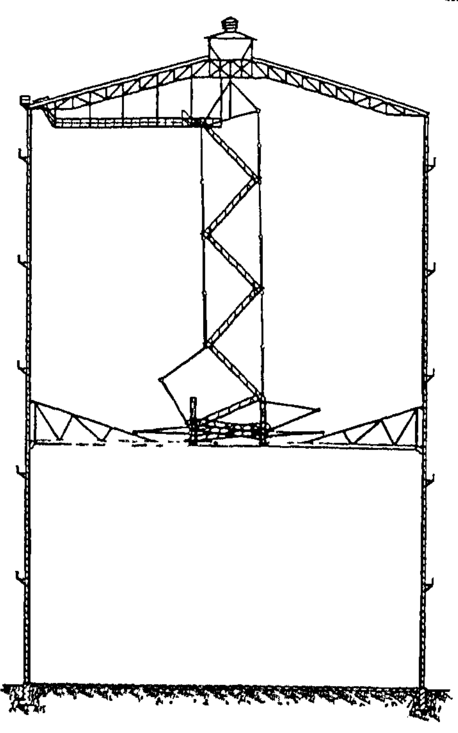


Abb. 178.
Scheibengasbehälter der MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NÜRNBERG, Nürnberg.

Seit einigen Jahren baut man wasserlose Behälter. Eine waagrechte Scheibe (Abb. 178) bewegt sich im zylindrischen oder polygonalen Behälterraum auf und nieder; als Abdichtungsmittel des Scheibenrandes, um den Gasraum unter und den Luftraum über der Scheibe voneinander sicher abzuschließen, dient Teer, der an den Innenwänden herniederfließt, am Boden des Behälters gesammelt und von Zeit zu Zeit wieder hochgepumpt wird.

KLÖNNE arbeitet schließlich mit vollkommen trockener Abdichtung.

Literatur betreffend Behälterbecken: MAGENS, *Journ. f. Gasbel.* **1897**, 223; KLÖNNE, ebenda **1904**, 213; HARTMANN, ebenda **1906**, 38; KELLER, ebenda **1906**, 143; DICKE, ebenda **1906**, 494; NEBENDAHL, ebenda **1906**, 873; **1911**, 797.

Betreffend Gasbehälter: ALTHAUS, Physikalische Untersuchungen an Gasbehältern. Berlin 1887; HAASE, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 811; RAUPP, ebenda **1890**, 515; LIVESEY, *Journ. Gaslight* **1892**, 845; INTZE, *Journ. f. Gasbel.* **1893**, 185; NIEMANN, ebenda **1894**, 533; PFEIFER, ebenda **1894**, 569; LEYBOLD, ebenda **1894**, 653; FORCHHEIMER, Z. f. Bauwesen **1894**, 449; *Bamag, Journ. f. Gasbel.* **1896**, 122; BERGFELD, ebenda **1897**, 520; LIVESEY, ebenda **1902**, 663; HEINEKEN, ebenda **1903**, 27; KREKEL, ebenda **1906**, 857; SCHMIDT, ebenda **1912**, 308; MECKLENBECK, ebenda **1912**, 1117; KÖRTING, ebenda **1913**, 650.

D. R. P.: RUPPERT 40392; PFEIFER 40779, 59315; *Bamag* 99760; NEBEL & HENZE 111 672; BAYENTHAL 168 937; FRANCKE 164 492; PICHLER 224 804.

Betreffend Glockenführung: GADD und MASON, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 604; INTZE, ebenda **1893**, 185; JOCHMANN, ebenda **1893**, 291; BLUM, ebenda **1893**, 362; PEASE und CRIPPS, Gasholders with and without guide framing, London 1893; PFEIFER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1893**, 1127; NIEMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 386; **1894**, 693; **1895**, 209; **1896**, 665; PFEIFER, ebenda **1895**, 181; INTZE und PEASE, ebenda, **1896**, 266; PEASE, Industries and Iron **1896**, 5; HACKER, *Journ. f. Gasbel.*

1900, 421; SCHMIDT, ebenda 1900, 829, 987; 1905, 223, 603; SZARBINOWSKI, ebenda 1905, 383, THRANER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 1905, 1644

D. R. P.: GADD 46565, PEASE 49803; KLÖNNE 61743, 65284, 7136, 75460, 78457; ROTTEN 67396, 67396a; INTZE 65401, 87486, HACKER 80715, NEUMANN 152 685.

Betreffend Behalterheizung GEIGER, *Journ f Gasbel.* 1913, 184; CUTLER 46681, *Bamag* 58859; SCHREWE 198 765, ROOK 208 152; KNORR 229 901; WILKE & CO 303 653

Betreffend Scheibengasbehalter: FLEISCH, *Gas- und Wasserfach* 1921, 793; RODDE, ebenda 1922, 97; MULLER, ebenda 1926, 339; LIESCHING, ebenda 1926, 504; PISTOR, ebenda 1926, 586; THAU, ebenda 1926, 1119, 1142

D R. P. Bamag 313 912.

Gasversorgung. Zur Verteilung des im Behälter aufgespeicherten Gases an die Verbraucher stattet man das ganze Versorgungsgebiet mit einem Netz unterirdisch verlegter Rohre aus, an das einerseits die Ausgangsleitung des Gaswerks, andererseits die Gasleitungen der einzelnen Häuser und Straßenlampen angeschlossen sind. Die Aufgabe des Gaswerks besteht nun darin, stets ein reines Gas in genügender Menge unter einem gleichmäßigen Druck von solcher Höhe zu liefern, wie er zum regelrechten Betrieb gebräuchlicher Gaseinrichtungen nötig ist. Als solchen kann man einen Druck von 30—35 *mm WS* am Tage und von 40 *mm* nach Einbruch der Dunkelheit ansehen; dieser Druck soll noch an der ungünstigsten Stelle des Versorgungsgebiets herrschen; des Reibungsverlustes im Rohrnetz wegen wird man das Gas also mit höherem Druck vom Gaswerk abgeben müssen. Da die Gasbehälter dem Gase Drücke bis 250 *mm* und mehr erteilen und diese Drücke beim Ein- und Aushaken der Behälterauszüge erheblich wechseln, schaltet man zwischen Behälter und Rohrnetzeingang Regelungsvorrichtungen, die sog. Vordruck- und Stadtdruckregler ein (s. auch Bd. IV, 11), wie der in Abb. 179 dargestellte Schnitt durch einen Stadtdruckregler (von MAX BESSIN) zeigt.

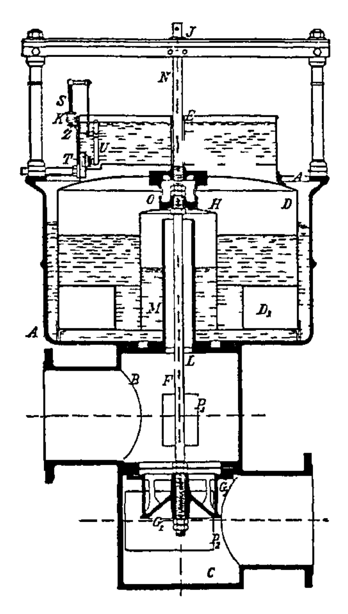


Abb. 179. Schnitt durch einen Stadtdruckregler mit Wasserbelastung.

Er besteht aus einem gußeisernen Trog *A*, ruhend auf einem mit Gaszu- und -abgang versehenen Unterteil *BC*. In dem mit Wasser gefullten Trog *A* schwimmt die Glocke *D* mit den Schwimmkasten D_1 und der Fuhrungsstange *F*, an der das Ventil G_1 befestigt ist. Steigt der Abgabedruck uber das gewunschte Maß, so hebt sich die Glocke und drosselt den Gaszufluß durch das Ventil. Die Hohe des Abgabedrucks stellt man durch Veranderung der Wasserbelastung in dem auf der Glocke ruhenden Gefaß *E* ein, u. zw indem man die Spindel *S*, welche das Uberlaufrohr *U* tragt, mittels der Mutter *K* verschiebt Die Große der Verschiebung wird als Wasserdruck am Zeiger *Z* und an der Skala *T* abgelesen. Laßt man nun Wasser in *E* einfließen, so stellt es sich nach dem Uberlaufrohr *U* ein.

Selbstredend kann man s att der Wasserbelastung auch Gewichtsbelastung anwenden Der Vordruckregler ist in seinen Grundzugen ebenso wie der Stadtdruckregler, nur einfacher gebaut und besitzt als Schließorgan eine Drosselklappe. Er hat den Zweck, die starken Stoße beim Ein- und Aushaken der Behalterauszuge aufzufangen. Bei einfachen Behaltern ist er daher uberflussig. Tritt starker Gasverbrauch ein, z. B gegen Abend oder bei Nebel, so muß der Abgabedruck gesteigert werden Will man das nicht von Hand besorgen, so rustet man die Regler mit Vorrichtungen zur selbsttatigen Druckgebung aus. Diese bestehen bei Flussigkeitsbelastung in Nachfullvorrichtungen, bei Gewichtsbelastung in Laufgewichten, welche die Glocke beim Niedergehen selbsttätig belasten. Nach LEDIG (*Journ. f. Gasbel.* 1898, 349) wird an der Stelle des geringsten Druckes im Rohrnetz ein kleiner Gasbehalter mit bestimmter, einstellbarer Belastung eingeschaltet. Fallt an dieser Stelle der Druck, so sinkt der Gasbehalter und schließt einen elektrischen Schwachstrom, der auf dem Gaswerk ein Relais betatigt. Dieses schaltet einen starkeren Lokalstrom ein, der den Wasserzufluß zum Belastungsgefäß der Reglerglocke offnet. Die Wirkung tritt sehr schnell ein, da sich der Druck in genugend weiten Rohren mit 1000 *m* in der Sekunde fortpflanzt

Ist das Versorgungsgebiet langgestreckt bei geringer Breite, so verlegt man das Rohrnetz nach dem Verastelungssystem als langes Hauptrohr mit seitlicher Verzweigung. In einigermaßen geschlossenen Gebieten verwendet man dagegen das Zirkulationssystem, aus einer oder mehreren Ringleitungen bestehend, die strahlenformig nach innen und außen Straßenleitungen entsenden Dieser Verteilungsart ist der Vorzug zu geben, da der Druckabfall gering und die Druckverteilung gleichmaßig ist. Oft werden auch beide Systeme angewendet.

Für die Bemessung der Rohrquerschnitte ist der Gasbedarf der Straßen maßgebend. Man legt dafür erfahrungsgemäß folgende Zahlen zugrunde:

Stündlicher Bedarf für 100 *m* Gebäudefront:

Beste Geschäftsgegend	14 m^3	Gute Wohngegend	6 m^3
gute „	12 „	gewöhnliche Wohngegend	5 „
gewöhnliche Geschäftsgegend	9 „	Arbeiterwohngegend	3 „

Die Berechnung des Rohrnetzes geschieht nach der Formel von POLE, abgeändert von CRIPPS:

$$H = \lambda \frac{L \cdot s \cdot Q^2}{D^5} \qquad D = \sqrt[5]{\frac{L \cdot s \cdot Q^2 \lambda}{H}} \qquad Q = \sqrt{\frac{H \cdot D^5}{L \cdot s \cdot \lambda}} \qquad L = \frac{H \cdot D^5}{Q^2 \cdot s \cdot \lambda}$$

H bedeutet den Druckverlust in *mm WS*, L die Rohrlänge in *m*, D den Rohrdurchmesser in *cm*, Q die Gasmenge in m^3 stündlich und λ den Reibungskoeffizienten. Letzterer beträgt nach NIEMANN:

für den Rohrdurchmesser	λ	für den Rohrdurchmesser	λ
1,27 *cm*	0,46	7,62 *cm*	0,59
2,54 „	0,47	10,2 „	0,59
3,81 „	0,49	12,7 „	0,63
5,18 „	0,52	15,2 „ und darüber	0,701

NIEMANN (Die Versorgung der Städte mit Leuchtgas, Stuttgart 1897) hat die Formel als Diagramm dargestellt, aus dem sich die Werte ohne weiteres abgreifen lassen, wenn man das *spez. Gew.* des Gases kennt. Bei stark ansteigenden Leitungen muß man am Druckverlust noch eine Korrektur für den Auftrieb anbringen. Wird von der Gasmenge Q_a, die in den Hauptstrang eintritt, unterwegs an n Nebenleitungen die Menge q abgegeben, so ergibt sich nach MONNIER:

$$Q = Q_a \sqrt{1 - \frac{q}{Q} + \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{6n}\right)\left(\frac{q}{Q}\right)^2} = Q_a \sqrt{N}.$$

MONNIER hat die Werte für $\sqrt{N}$ für verschiedene Verhältnisse $\frac{q}{Q}$ berechnet und in seinem Aide-mémoire pour le calcul des conduites de distribution du gaz (Paris 1876) angegeben.

Als Leitungsröhren verwendet man solche aus Gußeisen und nahtlose Flußstahlrohre (MANNESMANN). Die Gußrohre wurden zuerst 1685 in Versailles zu Wasserleitungszwecken gebraucht; seit 1746 finden wir sie in England (London), seit 1790 in Deutschland (Homburg v. d. H.) und seit 1830 in Amerika (Detroit, Mich.). Die Flußstahlrohre wurden in Deutschland um 1890 eingeführt. Neben diesen beiden Arten werden stellenweise auch spiral- und längsgeschweißte Rohre aus Flußeisenblech benutzt. Die Gußeisenrohre besitzen in ihrer aus Eisenoxyduloxyd bestehenden Gußhaut einen natürlichen Rostschutz, den man durch Eintauchen der auf 150–200° erhitzten Rohre in ein heißes Gemisch von Asphalt und Steinkohlenteer noch verstärkt. Die schmiedeeisernen und stählernen Rohre haben keine solche Haut und sind an sich wenig rostsicher; daher teert man sie, überzieht sie dann mit einer Asphaltschicht und bewickelt sie schließlich mit teergetränkter Jute.

Die Drucksicherheit der gewalzten Rohre ist sehr hoch; sie werden mit 50 kg/cm^2 abgedruckt, die Gußrohre nur mit 10–12 *kg*. Die Baulänge der Gußrohre beträgt 3–4 *m*, die Lichtweite 40–1200 *mm*, während Stahlrohre in Längen bis 7 *m* und mehr und in Lichtweiten bis 300 *mm* hergestellt werden. Für die Abmessungen der Gußrohre und ihrer Formstücke hat der Verein deutscher Ingenieure zusammen mit dem Verein deutscher Gas- und Wasserfachmänner Normalien herausgegeben (s. „Hütte" und Gaskalender); für Stahlrohre bestehen solche noch nicht. Die Gußrohre werden bei gutem Baugrund und für stark verzweigte Leitungen, die Stahlrohre für lange, wenig verzweigte Strecken, in unsicherem Baugrund, für Brückenüberführungen, zum Kreuzen von Gewässern u. dgl. angewendet.

Während man sich auf dem Gaswerk selbst vorwiegend der Flanschenrohre bedient, benutzt man für die Herstellung des Rohrnetzes Muffenrohre. Zu ihrer Verbindung steckt man sie ineinander, treibt einen mit Holzteer getränkten Weißstrick in die Rinne ein, beschlägt ihn mit Muffenkitt, legt nochmals einen Teerstrick ein und vergießt darauf mit Blei, das nach dem Erkalten mit Setzeisen und Schlägel eingestemmt wird. Anstatt die Muffe zu vergießen, kann man auch Bleiwolle oder Bleidraht lagenweise einstemmen. Sollen Leitungen, die unter Gasdruck stehen, verlängert oder verzweigt werden, so führt man Schweinsblasen oder Gummisäcke ein, bläst diese auf und sperrt auf solche Weise das Gas ab. Fernleitungen werden verschweißt.

Die Gasleitungen werden nicht tiefer als 1 *m* in den Boden verlegt, u. zw. in auf- und absteigender Linie mit 5–8 *cm* Gefälle für je 10 *m*. An den tiefsten Punkten läßt man sie in Wassertöpfe münden, welche die Kondensate aufnehmen und von der Straße her ausgepumpt werden können. Oft versieht man die Töpfe mit einer kurzen, senkrechten Scheidewand, so daß sie auch zum Absperren der Leitung (durch Füllen mit Wasser) benutzt werden können. Soweit tunlich, legt man die Rohrleitung in den Bürgersteig; bei großen Straßen wird oft außerdem noch eine große Speiseleitung

unter die Fahrbahn gelegt. Die Deckung der Rohre soll durchlässig sein (Pflaster); ist sie das nicht (Asphalt), so baut man streckenweise kurze Gasrohre ein, die von der Oberfläche bis zum Rohr reichen und verschlossen gehalten werden (Riechrohre). In irgend einer Weise muß die Leitung von oben zugänglich sein, damit man sie auf Dichtheit prüfen kann. Die Gasleitung erhält zweckmäßig stets ihren Rohrgraben für sich, nicht etwa zusammen mit der Wasserleitung, damit sie in ihrer Lage nicht durch Arbeiten an der Wasserleitung gestört wird. Die Verlegung in begehbaren Kanälen zusammen mit dem Siel und anderen Leitungen hat sich nicht bewährt. Zum Kreuzen von Gewässern benutzt man tunlichst vorhandene Brücken. Sind solche nicht verfügbar, so wird im Wasser ein Rohrgraben ausgebaggert und die oberhalb des Wassers zusammengefügte Leitung dahinein versenkt. Derartige Leitungen bezeichnet man als Dücker.

Während des Verlegens wird die Rohrleitung streckenweise durch Abdrücken mit Preßluft von 1000 *mm WS* auf Dichtheit geprüft; nach der Fertigstellung prüft man mit Gas unter Behälterdruck und beobachtet an einem Gasmesser den Gasdurchgang. Dieser soll für je 1 *km* und Stunde nicht mehr als 50 *l* Gas bei 50 *mm* Druck betragen, doch sieht man 200 *l* als erlaubte obere Grenze an. Undichtheiten des im Betrieb befindlichen Rohrnetzes sucht man durch Abriechen auf und bedient sich dazu der Riechrohre (s. o.) oder bohrt mit einem Erdbohrer Löcher bis zur Leitung und beriecht den Erdboden. Sind Undichtheiten vorhanden, so legt man die Leitung bloß und dichtet sie wieder.

In jedem Rohrnetz tritt ein gewisser Gasverlust auf, der sich rechnerisch als Unterschied zwischen dem ins Rohrnetz eingespeisten und dem als verbraucht ausgewiesenen Gase ergibt. Dieser Verlust setzt sich aus dem durch Undichtheiten entstandenen wirklichen und dem scheinbaren Verlust zusammen, welch letzterer durch folgende Umstände verursacht wird:

1. Fehler in der Anzeige der Gasmesser; 2. Fehler in der Schätzung des Verbrauches der öffentlichen Beleuchtung; 3. Volumenänderungen des Gases im Stations- und in den Hausgasmessern infolge von Druck- und Temperaturunterschieden; 4. Verdichtung von Dämpfen, besonders von Wasserdampf, im Rohrnetz.

Die Größe des Gesamtverlustes hängt von den örtlichen Verhältnissen, vornehmlich vom Untergrund und vom Betriebsdruck ab. In Bergbaugebieten muß man sich z. B. mit einer geringeren Dichtheit des Rohrnetzes zufrieden geben als in anderen Gegenden. Der Gasverlust soll 10% nicht übersteigen.

Das Undichtwerden der Leitungen wird also in erster Linie durch Bodenbewegungen verursacht, doch übt auch die chemische Beschaffenheit des Untergrundes manchmal einen nachteiligen Einfluß aus. Starker Salzgehalt des Grundwassers, mooriger Boden, das Einsickern von Tagwässern, die Sulfate oder zersetzte organische Reste enthalten, führt oft zu Anfressungen, die die Rohre völlig mürbe machen oder Löcher in ihnen entstehen lassen. Von großer Bedeutung sind auch elektrolytische Zerstörungen, die durch Erdströme der Straßenbahnen oder verletzter Starkstromleitungen verursacht werden. Man kann diese Ströme durch den Spannungsunterschied zwischen Rohrleitung und Grundwasser nachweisen und findet nicht selten, besonders in Hausleitungen, bis zu 200 *V* und mehr. Außer diesen Störungen der Gasversorgung treten noch andere, veranlaßt durch Naphthalinverstopfungen oder Einfrieren, auf; sie werden durch Einspritzen von Rohxylol oder Spiritus oder durch Zusatz geringer Mengen Tetralin zum Gase (SCHUSTER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 650) beseitigt.

Neben der Niederdruckgasversorgung hat sich seit der Jahrhundertwende noch die Gasfernversorgung entwickelt, d. h. die Versorgung von Ortschaften, die vom Gaswerk weit entfernt liegen. Sie wurde zuerst in Nordamerika zur Ausnutzung der Erdgasbrunnen angewendet und in Deutschland durch ZOLLIKOFER eingeführt, der 1899 die Ferngasleitung Montigny-Metz mit 1900 *m* Rohrlänge in Betrieb setzte. Bereits 1909 besaß Deutschland 105 Gaszentralen, die 344 Ortschaften auf größere Entfernung mit Gas versorgten. Der Grundzug der Fernversorgung besteht darin, daß man das Rohrnetz des zu versorgenden Gebietes durch einen Rohrstrang vom Gaswerk (Gruppengaswerk) aus unter erhöhtem Druck, der entweder vom Gasbehälter geliefert oder durch besondere Gebläse erzeugt wird, mit Gas speist. Vor Eintritt in das Rohrnetz wird der Druck durch besondere Druckverminderer, die den Stadtdruckreglern ähnlich sind, auf das gebräuchliche Maß herabgesetzt. Nicht selten stellt man auch im Versorgungsgebiet einen Gasbehälter auf, der tagsüber

gefüllt wird und das Gas in üblicher Weise an das Ortsrohrnetz abgibt. Die Ferngasleitung wird gewöhnlich aus nahtlos gewalzten Stahlrohren hergestellt, als Gebläse benutzt man für Drücke bis 600 *mm* BEALE-Gassauger (s. Kokerei, Bd. **VI**, 695), für höhere Drücke Kapselradgebläse oder Kolbengasverdichter. Die gebräuchlichen Drücke bewegen sich zwischen 100 und 2000 *mm*, während man in Amerika bis zu 8 kg/cm^2 anwendet. Ein nachteiliger Einfluß der Fortleitung unter hohem Druck auf das Gas konnte bisher nicht festgestellt werden (ZOLLIKOFER, *Journ. f. Gasbel.* **1907**, 812).

Die Gasleitung im Hause stellt man aus schmiedeeisernen, in der Naht stumpf geschweißten Rohren her, die in Lichtweiten von 6–104 *mm* und Längen von 4–5 *m* hergestellt werden. Sie werden miteinander durch Verschrauben unter Einlage von Formstücken aus Temperguß oder Schmiedeeisen verbunden und stets mit Gefälle verlegt. Zur Prüfung auf Dichtheit drückt man sie mit Preßluft unter 250 *mm* Quecksilber ab, pinselt sie dabei mit Seifenwasser und horcht sie außerdem ab. Mit dem Straßenrohr wird die Hausleitung durch den sog. Hausanschluß aus Guß- oder Stahlrohr verbunden unter Einbau eines Wasserabsperrtopfes und eines Hahnes. Die lichte Weite der Zuleitung richtet sich nach dem zu erwartenden stündlichen Gasverbrauch und bewegt sich zwischen 20 und 100 *mm*.

In der letzten Zeit benutzt man für Innenleitungen mit gutem Erfolge Rohre aus Aluminium.

Zwecks besserer Ausnutzung der bestehenden Rohrnetze versucht man mit dem Betriebsdruck, der jetzt bei etwa 50 *mm WS* liegt, höher hinaufzugehen; selbstverständlich muß dann der Druck von den einzelnen Verbrauchsstellen, soweit er nicht sehr hoch gewünscht wird, auf den Normalwert reduziert werden.

Über Fernversorgung von den Kokereien aus s. Kokerei (Bd. **VI**, 706).

Literatur betreffend Regelung des Stadtdrucks: LEDIG, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 481, RIES, ebenda **1891**, 400; **1898**, 349; KAISER, ebenda **1909**, 1025.

Betreffend Stadtdruckregler: RAMSBERGER, *Journ. f. Gasbel.* **1887**, 950; ELSTER, ebenda **1888**, 668; GAREIS, **1889**, 550; BÖHM, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 858; SCHNORRENBERG, ebenda **1906**, 18, 319; VOIGT, ebenda **1910**, 1070

D. R. P.: FLEISCHER, MÜLLER & CO 35090; SIEMENS & CO. 34806; QUAGLIO & BLUM 37506; GAREIS 38155; ROSZNEY 39354; V. OECHELHÄUSER 40882; NIEMANN 48977; WILKE & CO 120 598; CO. POUR LA FABRICATION DES COMPTEURS 141 819, 241 034; SCHNORRENBERG 168 110, 191 383; *Bamag* 210 639, 241 463, 241 663, 248 834; PINTSCH 245 129; GERBER 247 404; DRECHSLER 261 101.

Betreffend selbsttätige Stadtdruckregler: ELSTER, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 825

D. R. P.: CAINK 34338; BLUM & LEDIG 41677, 45967; KLONNE 45956; ELSTER 46060; SCHIRMER, RICHTER & CO. 56151; FLEISCHHAUER 69484, 77676, 78843, 91820, 94638, BRADDOCK 73320; PINTSCH 100 240; *Bamag* 142 379, 150 000; BAYENTHAL 210 639, 241 463, 241 663.

Betreffend Berechnung der Rohrleitungen: MONNIER, Aide-mémoire pour le calcul des conduites de distribution du gaz, Paris 1876; CRIPPS, The flow of gases and proportioning gas mains, London 1892; NIEMANN, Die Versorgung der Städte mit Leuchtgas, Stuttgart 1897; FRITZSCHE, Untersuchungen über den Strömungswiderstand der Gase in geraden, zylindrischen Rohrleitungen; BRINKHAUS, Das städtische Gasrohrnetz, München 1913; HOLE, Distribution of gas, London 1921; DONKIN, *Journ. f. Gasbel* **1893**, 269; KRUG ebenda **1895**, 664; **1896**, 208; MEWES, ebenda **1898**, 212; VELDE, ebenda **1904**, 898; UNWIN, ebenda **1904**, 1068; WALTER, ebenda **1907**, 265; HASE, ebenda **1907**, 1077; FLIEGNER, ebenda **1907**, 629; CHANDLER, ebenda **1910**, 528, BIEL, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 547, 623.

Betreffend Leitungsrohren: BJERLING, Pipes and Tubes, London 1902; LEYKAUF, *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 453; FISCHER, ebenda **1895**, 289; CASTNER, ebenda **1896**, 125; HUTTER, *Stahl u. Eisen* **1904**, 189; WERNER, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 517, PFUDEL, ebenda **1905**, 725; KULLMANN, ebenda **1906**, 953; FISCHER, ebenda **1908**, 645

Betreffend Rohrverbindungen und Zubehör: KELLNER, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 600; V. GÄSZLER, ebenda **1890**, 710; DUNCAN, Eng. Rec. Bd **23**, Nr. 23; REUTHER, *Journ. f. Gasbel.* **1892**, 203; HINDEN, ebenda **1892**, 229; FICUS, ebenda **1892**, 512; LUX, ebenda **1892**, 645; OESTEN, ebenda **1893**, 206; MERZ, ebenda **1898**, 101; BLUM, ebenda **1900**, 57; SCHNELL, ebenda **1904**, 571; BEHRINGER, ebenda **1905**, 438; BAYENTHAL, ebenda **1905**, 547, PETERS, ebenda **1905**, 724; SAUER, ebenda **1905**, 460; DEEGEN, ebenda **1905**, 1048; **1906**, 19; BURGEMEISTER, ebenda **1906**, 1113; VOGT, ebenda **1907**, 349; EISELE, ebenda **1908**, 21; **1913**, 437; TREBST, ebenda **1911**, 136

D. R. P.: HOPPE 36798; ETIENNE 36735; BOPP & REUTHER 33886, 41904; GARNIER 42060; TEUTSCH 49063; RAMSDEN 54643; ROBBINS 64489; UNGER & STIEHLER 84166; YARDSLEY 92431; RICHTER 139 997; *Bamag* 150 810, 170 286, 176 601, 182 332; PAPE 182 814; CEBULLA 208 911; SCHLEGELMILCH 247 406, 255 250.

Betreffend Verlegung der Leitungen: LEONHARDT, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 4; DEHNHARDT, ebenda **1889**, 410; **1890**, 49; DIEHL, ebenda **1890** 355; HOBRECHT, ebenda **1891**, 125; HAYMANN,

ebenda **1892**, 491; v. CORSWANDT, ebenda **1893**, 407; WEBER, ebenda **1893**, 552; WOOD, ebenda **1894**, 686; CRAILSHEIM, ebenda **1899**, 267; SARTORIUS, ebenda **1901**, 902; SCHULZ, ebenda **1904**, 503; MELHOP, ebenda **1907**, 1117; PETSCH, ebenda **1908**, 217; BORCHARD, ebenda **1908**, 219; FISCHER, ebenda **1908**, 645; BEYER, ebenda **1908**, 886; SCHÄFER, ebenda **1911**, 217

Betreffend Dücker: The engineering and building record **1889**, 249; *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 306; ebenda **1890**, 8, 366; DE JONGH, ebenda **1893**, 347; ebenda **1901**, 118; CUMMINGS, Progr. Age **1901**, 340; J. Ass. Eng. Soc. **1901**, 327; HOFMANN, *Journ. f. Gasbel.* **1903**, 818; **1911**, 115.

Betreffend Gasverlust im Rohrnetz: PEISCHER, *Journ. f. Gasbel.* **1889**, 591; UNDEUTSCH, ebenda **1890**, 120; PATERSON, *Journ. Gaslight* **1903**, 441; MATTERN, *Journ. f. Gasbel.* **1904**, 919; KAESER, ebenda **1905**, 1022; **1906**, 54, 193, 1144; ZIMMERMANN, ebenda **1911**, 84; HAUSEN, ebenda **1919**, 58; WICHMANN, ebenda **1919**, 685.

Betreffend Prüfung des Rohrnetzes auf Dichtheit: SCHMIDT, *Journ. f. Gasbel.* **1886**, 714; UNDEUTSCH, ebenda **1889**, 332; MERZ, ebenda 1888, 833; WILHELMSHÜTTE, ebenda **1891**, 498; KULLMANN, ebenda **1894**, 578; **1895**, 456; HALBERTSMA, ebenda **1894**, 722; **1895**, 518; HOFMANN, ebenda **1903**, 839; HAHN, ebenda **1906**, 1011; ebenda **1907**, 857; GÖPFERT, ebenda **1908**, 558.

D. R. P.: SCHMIDT 37180, 38161; FREUDENBERG 45963; NUNGESSER 59258; BERG 76570.

Betreffend Auftauen der Leitungen: *Journ. f. Gasbel.* **1891**, 207; BUEB, ebenda **1895**, 583, 747; **1896**, 65; **1900**, 165; KONTINENTALGAS-GES., *D. R. P.* 87732.

Betreffend Beseitigen von Naphthalinabscheidungen: PEISCHER, *Journ. f. Gasbel.* **1896**, 502; HOFFMANN ebenda **1897**, 97; HARTMANN, ebenda **1898**, 751; GLOVER, ebenda **1898**, 848; *Bamag*, ebenda **1899**, 426; BREITKOPF, ebenda **1899**, 671; ERLENBACH, ebenda **1901**, 57; DEEGEN, ebenda **1901**, 113; WAHL ebenda **1901**, 533; SARTORIUS, ebenda **1901**, 756; BAYENTHAL, ebenda **1907**, 416; GÜLICH, ebenda **1910**, 704.

D. R. P.: BAYENTHAL 168937; LÜBKE 217089; MESSIREK 226142; MISCH 267144.

Betreffend Gasfernversorgung: MEIER, Mitteilungen über ausgeführte Hochdruckleitungen, Zürich 1903; SCHILLING, Gasfernleitung und Gasverwendung, Mainz 1911; PETZOLD, Die Gasfernleitung und ihre wirtschaftliche Bedeutung, Darmstadt 1912; SHELTON, *Journ. f. Gasbel.* **1901**, 133; EISELE, ebenda **1902**, 293; **1903**, 557; ZOLLIKOFER, ebenda **1902**, 501; **1906**, 3; **1907**, 812; SCHILLING, ebenda **1903**, 141; HASE, ebenda **1903**, 985; **1904**, 1077; **1907**, 1077; ROTHENBACH, ebenda **1903**, 1045; MILLER, *Journ. Gaslight* **1903**, 175; MENZEL, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 700; **1909**, 993; KÖRTING ebenda **1906**, 453; HESSENBRUCH, ebenda **1906**, 905; WALTER, ebenda **1907**, 265; BIRKHOLZ, ebenda **1907**, 434; FLIEGNER, ebenda **1907**, 629; FÖRSTER, ebenda **1908**, 897; RIEDL, ebenda **1908**, 1185; POHMER, ebenda **1909**, 675; LENZE, ebenda **1909**, 691; KUCKUK, ebenda **1909**, 1061; **1910**, 295; JOHNSON, ebenda **1910**, 665; BLUM, ebenda **1911**, 651; SMITH, ebenda **1912**, 365; KORDT, ebenda **1912**, 1021; SCHNORRENBERG, ebenda **1913**, 464; SAUTTER, ebenda **1913**, 1045.

D. R. P.: *Bamag* 145575, 154751, 158135, 161897, 166446, 166829, 168636, 168818, 186817, 188896, 179747, 208995, 236195; WILKE & CO. 167155.

Betreffend Gasverteilung unter höherem Druck: EISELE, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 763; MENZEL, ebenda **1920**, 53; RODDE, *Gas- und Wasserfach* **1926**, 632; SPALECK, ebenda **1927**, 1037.

Die Messung des Gases. Für die Messung des Gases sind 5 Arten von Vorrichtungen in Gebrauch, nämlich:

1. Nasse Gasmesser; sie dienen zu allen Zwecken der Gasmessung. 2. Trockene Gasmesser; sie werden nur zur Messung kleiner Gasmengen im Privathause gebraucht. 3. Flügelrad-Gasmesser; man verwendet sie nur zur Messung großer Gasmengen im Betriebe. 4. Rotamesser; sie dienen nur zu Experimentierzwecken. 5. Thomasmesser; sie werden nur zur Messung großer Gasmengen benutzt.

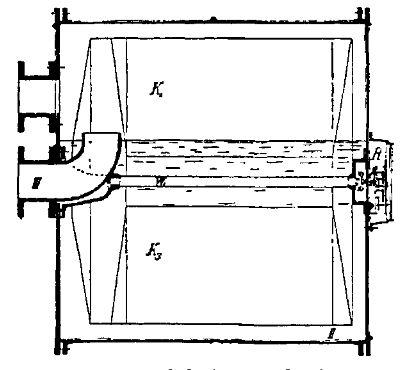


Abb. 180. Schnitt durch einen Stationsgasmesser.

Der nasse Gasmesser ist 1815 von CLEGG erfunden (*E. P.* 3968) und von MALAM und CROSSLEY ausgebildet worden. MALAM erfand 1820 (*E. P.* 4458) den trockenen Gasmesser. Der Flügelradmesser stammt von THORP aus dem Jahre 1905 und der Thomasmesser aus dem Jahre 1911.

Der nasse Gasmesser ist die am meisten angewendete Bauart. Abb. 180 gibt einen solchen einfachster Art im Schnitt wieder. Er besteht aus einem eisernen Gehäuse mit mittlerem Gaseingangs- und dem darüber liegenden Gasausgangsstutzen. Das messende Organ ist die CROSSLEY-Trommel K_1K_3, die auf der Eingangsseite durch einen Kugelboden abgeschlossen, auf der entgegengesetzten Seite offen ist und sich in dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Gehäuse um die Achse W dreht. Über die Wirkungsweise s. Bd. V, 564.

Über trockene Gasmesser s. Bd. V, 567.

Die Flügelradmesser sind Strömungsmesser und unter Gasgeschwindigkeitsmesser, Bd. V, 549, Abb. 268, eingehend beschrieben. Zu erwähnen ist der Bd. V, 550, Abb. 272, dargestellte

Rotamesser. Auch der Rotamesser ist von der Stromung abhängig. Der Thomasmesser besitzt kein bewegliches Organ; uber seine Konstruktion und Wirkungsweise vgl. Bd. V, 571, Abb. 303 Die zuletzt genannten 3 Gasmesserarten werden bis jetzt nicht als eichfahig angesehen und konnen daher nur zu Betriebs- und Versuchsmessungen benutzt werden.

Die nassen und trockenen Gasmesser für Hausanlagen müssen amtlich geeicht werden, was mittels genau gearbeiteter Gasbehälter von 100—1000 *l* Inhalt, sog. Kubizierapparate, unter Verwendung von Luft geschieht. Ihr Fehler darf ± 2% nicht überschreiten. Beide Messerarten werden auch als Münzgasmesser eingerichtet, die nach Einwurf eines Geldstücks eine bestimmte Gasmenge, z. B. 650 *l* für 10 Pf., durchlassen. Sie werden in diesem Fall mit einem Sperrwerk für den Ausgang versehen, das durch das Geldstück eine Zeitlang außer Betrieb gesetzt wird. Die Einrichtung ist gewöhnlich derart, daß man mehrere Geldstücke nacheinander einwerfen kann, die dann das Sperrwerk entsprechend länger außer Betrieb setzen.

Literatur: HOMANN, Die eichfahigen Gasmesserkonstruktionen, München 1893. – BRANDIS, Die Messung von Gasmengen, Berlin 1913 – POPLAWSKI, Der Eichkolben, der Kontrollgasmesser, der Kubizierapparat, Berlin 1900 – LITINSKY, Messung großer Gasmengen. Leipzig 1922.

Betreffend nasse Gasmesser: DIEHL, *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 409, LEYBOLD, ebenda **1890**, 424; SCHILLING, ebenda **1891**, 359; **1908**, 1096; MALY, ebenda **1893**, 366, HOMANN, ebenda **1893**, 645; ALBRECHT, ebenda **1903** 101; JUNKERS, ebenda **1903**, 1012; SCHNEIDER, ebenda **1911**, 229, 749; HALLA, ebenda **1913**, 908; **1914**, 111; SCHNEIDER, ebenda **1916**, 125; GAREIS, ebenda **1916**, 261; PEISCHER, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 261; LEYBOLD, ebenda **1922**, 555; **1924**, 168; **1927**, 202

D. R P.: SCHRABETZ 40067; PEISCHER 51961; TAYLOR 58525; RUHSTRAT 82316; WARNER & COWAN 94636; SOC AN. D'APPAREILS INDUSTRIELS 96464; FIDDES & COWAN 97936; DANON 100463; SCHNEIDER 101 632, 131 678; KONTINENTALGAS-GES. 126 880; OFFENBACHER DRUCKLUFTANL. 126 032; SOC. AN. P. L. FABRIC. DES COMPTEURS 131 556, 134 226, 138 454, 141 578, 155 069, 157 835, 163 676, 266 835; BOLZ 133 225. 136 814; HAUFFE 135 646; MEERTS 138 513; RUELLE 144 592; LACROIX 156 136; SOC. P. L'ECLAIRAGE 163 673; PINTSCH 171 926, 247 871, 304 009, 310 311; HÖNIGSBERG 177 724; LEON 184 151; ISARIA 201 474; POTH 207 337; CAILLAU 218 714; VESTA 220 714; GOLLER 248 662; BRAUN & CIE 253 099; EICKHOFF 253 179, 254 157; SIEGMUND 256 450; PIPERSBERG 260 670; ESSMANN 267 097; KUGLER 269 569; EIBIG 309 596; PIPERSBERG 310 598; MORENT 322 657, EICKHOFF 358 543; MAINT, ELSTER & CO. 362 799; SIEGWART und NIPPL 362 800.

Betreffend trockene Gasmesser: LOWENHERZ, *Journ. f. Gasbel.* 1885, 881; **1887**, 245; WARNER, ebenda **1891**, 653; HOMANN, ebenda **1893**, 645; HAAS, ebenda **1897**, 284; STOMMEL, ebenda **1904**, 369, ALBRECHT, ebenda **1904**, 702; BORCHARDT, ebenda **1905**, 553; MESSERSCHMIDT, ebenda **1906**, 235; LEYBOLD, *Gas- und Wasserfach* **1923**, 85; FLEISCH, ebenda **1924**, 266.

D. R. P.: BELL 45518; WYNNE 55898; HAAS 72370, 155 593, 160 031; CHOLLAR 91312; JENSEN 110 969, 111 366; INTERNAT. METER CO. 99305; ENGELKE & MEYER 111 747; KOZMINSKI 136 813; SPRAGUE 155 067; ELSTER & CO. 169 052, 173 617; WILSON & FOX 187 105; ARON 198 113; WEIR & HENNING 200 140; WEISE 210 058, 220 561, 221 082; SUTHERLAND 214 815; PETERS 222 381; HUETTIG 240 811; CO. P L. FABR. DES COMPTEURS 248 853; KETTERER 250 800; SCHUBERT & BERGMANN 256 362, 263 949, 268 178; AHLGRIMM 259 794; GOLLER 261 009; DANUBIA 266 620; KUGLER und HEYER 304 766; HÖRES 283 289, 314 636, 314 637; JACKSON 321 350; BAMBERG 348 975.

Betreffend Strömungsmesser: SCHÄFER, *Journ. f. Gasbel.* **1906**, 213; SOMMERFELD, ebenda **1907**, 543, **1910**, 351; THOMAS, *Journ. Gaslight* **1910** (109) 440; (110) 241; SIMON, *Journ. f. Gasbel.* **1911**, 934; **1912**, 121, 237; UBBELOHDE und HOFSASZ, ebenda **1912**, 557, 849; **1914**, 937; HOFSÄSZ, *Gas- und Wasserfach* **1927**, 293.

D R. P.: THORP 145 931; KUPPERS 215 225; OLBROGGE 266 677, 302 745; *Griesheim* 304 890, 307 364, 329 384; MORELL 305 339; GRAEMIGER 308 223; EDMUNDS 328 773; SIEMENS-HALSKE 352 964; PINTSCH 362 802.

Betreffend Tag- und Nachtgasmesser: HAAS, *Journ. f. Gasbel.* **1902**, 148; MERZ, ebenda **1902** 277

D. R. P.: GUILLEAUME 38702; WYBAUW 35274, 39034; SIEMENS 60501; ELSTER & CO. 132 932.

Betreffend Münzgasmesser: *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 253; HOMANN, ebenda **1895**, 65; **1898**, 761; HAAS, ebenda **1895**, 473; **1897**, 284; **1912**, 1261; REICHARD, ebenda **1895**, 60J; BESSIN, ebenda **1895**, 645; RICHTER, ebenda **1896**, 249; ARON, ebenda **1903**, 945.

D. R. P.: BROWNHILL 48388, 48389, 48719; ZAHRTMANN 57597; ORME 63372, 81488; HAYNES 72011; THORP 77191, 87395; SCHIRMER, RICHTER & CO. 80968; GLOVER 81944, 86170, 84476; DYKE-ACLAND 83633; ROMBACH 83461, 262 433; MADSEN 87197; MORGAN 88076; WRIGHT 87658, 91685, 94592; HAAS 90255, 90593, SUTHERLAND 88143; ALEXANDER 89337; MEINEKE 89652; JENSEN 90037, 104 151; BERG 90624; HOPKINS 91682, 105 160, 154 713; VILLIERS-STEAD 94589, WEBBER 92458, 135 196; ELSTER 95154, 231 297, 254 048; CALIFORNIA PREPAYMENT CO 96214; SILBERBERG 98337; STEVENS 97416, 100 293; LUX 99525; UNIVERSAL METER CO. 99645; GIROUD 104 600; SELL 105 681; HALLENGREN 109 894; LARGE 142 348; CO. F. L. FABRIC DES COMPTEURS 220 003, 272 153; ROSEMANN 218 167; WEISE 227 516, 228 454; KETTERER 232 420, 250 800; RITTER 234 763; BRAUN & CIE 238 706, 238 707; ZANDER 254 085, 256 822; WILSON 262 201; MELCHART 302 728; *AEG* 305 388, 314 036, 318 422; BAUERLE 305 833; DIRNBERGER 307 931; HOEFT und PILAING 320 818; FENSKE und BOHM 322 510; SIEMENS-SCHUCKERT 330 184; SCHOELLER 363 849.

Betriebsüberwachung. Die Wertbestimmung der Gaskohle wurde bereits S. 316 dieses Artikels behandelt. Von weiteren Untersuchungsmethoden seien im folgenden besprochen:

Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen einer Durchschnittsprobe (1–2 *kg*) bei 105–110°, die Aschebestimmung durch Abschwelen und Veraschen im Platintiegel oder Kästchen ausgeführt, Den Schwefel bestimmt man nach ESCHKA, indem man 1 *g* gepulverter Kohle mit 2 *g* eines Gemisches aus 2 Tl. gebrannter Magnesia und 1 Tl. entwässerter Soda im Platintiegel mischt und unter Umrühren mit einem Platindraht über einer Spiritusflamme vorsichtig erhitzt, bis das hellgraue Gemisch gelblich bis rötlich geworden ist. Nach dem Erkalten kocht man den Tiegel nebst Inhalt mit Wasser aus, oxydiert durch Brom unter Erhitzen, säuert mit Salzsäure an, verjagt das Brom und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Das Gewicht des Bariumsulfats, multipliziert mit 13,73, gibt den Schwefelgehalt in Prozent an.

Die Überwachung des Ofenbetriebs betrifft ausschließlich die feuerungstechnische Seite und erstreckt sich auf Temperatur- und Zugmessungen und auf die Untersuchung der Generator- und Rauchgase (s. Feuerungsanlagen, Bd. V, 325). Die Verbrennung des Generatorgases soll nur im Ofenraum stattfinden und am Eingang der Winderhitzung vollendet sein. Nur unmittelbar nach dem Schlacken des Gaserzeugers darf sie sich etwas in die Züge hinein erstrecken. Man erkennt den Zustand der Verbrennung schon mit dem Auge; ist er richtig, so erscheint der Ofenraum nicht völlig klar, sondern ganz leicht verschleiert. Eine klare Atmospäre deutet stets auf Luftüberschuß. Die Verbrennung wird durch Betätigung der Unterluft-, Oberluft- und Kaminschieber eingestellt. Zunächst öffnet man die Unter- und Oberluftschieber völlig und den Kaminschieber so weit, daß an der höchsten Stelle des Ofenraums ein Druck von ± 0 herrscht. Dann werden die Oberluftschieber (welche die Verbrennungsluft für das Generatorgas regeln) so weit gedrosselt, daß im letzten Winderhitzerzug blaue Kohlenoxydflämmchen auftreten, und von da ab beobachtet man die Temperatur der Retorten. Steigt diese zu hoch, so drosselt man die Unterluftschieber (welche die Luftzufuhr zum Gaserzeuger regeln), fällt sie, so werden die Schieber geöffnet. Hand in Hand damit geht die Betätigung der Oberluftschieber in der beschriebenen Weise und die Beobachtung des Druckes an der höchsten Stelle des Ofenraums, der von ± 0 nicht abweichen soll.

Bei den Retorten ist darauf zu achten, daß die innere Graphitkruste nicht zu stark wird; daher brennt man sie zeitweise durch Offenstehenlassen aus. Der Graphit wird dabei sehr heiß und kann abgestoßen werden. Nachher muß man die Retorten mit dünnem Schamottebrei auspinseln, um sie wieder zu dichten.

Die Kühlanlage überwacht man nur bezüglich der Temperatur und des Druckes, erstere, um die Kühlwirkung zu ermitteln, letzteren zur Feststellung etwaiger Verstopfungen. Beim Sauger wird nur der Druck gemessen, u. zw. am besten mittels eines selbsttätigen Druckschreibers.

Die Wirkung des Teerscheiders wird im laufenden Betrieb qualitativ festgestellt, indem man aus einem Probehahn eine Minute lang Gas auf ein in bestimmter Entfernung angebrachtes Blatt Fließpapier strömen läßt. Die Größe des entstandenen Teerflecks gibt ein Maß für den Teergehalt des Gases. Hinter dem Teerscheider soll bei dieser Prüfung kein Fleck entstehen.

Für die quantitative Teerbestimmung empfieht sich die Methode von CLAYTON (*Journ. f. Gasbel.* **1907**, 969).

Die Naphthalinwaschung erfordert eine Bewertung des frischen und gebrauchten Waschöls und die Bestimmung des Naphthalins im Gase.

Die Öle prüft man durch fraktionierte Destillation einer Menge von 100 *g* unter langsamem Erwärmen. Von frischem Öl sollen bis 200° 6–7% und zwischen 200 und 270° 8% übergehen. Letztere Fraktion darf beim Abkühlen auf 0° kein Naphthalin abscheiden. Gebrauchtes Öl wird aus dem Betrieb entfernt, wenn es zwischen 200 und 270° 30% Destillat ergibt, das bei Zimmertemperatur erstarrt. Will man ein neues Öl für den Gebrauch prüfen, so empfiehlt es sich, seine Aufnahmefähigkeit für Naphthalin zu bestimmen. Man wägt zu dem Zweck 100 *g* des Öles in ein Kölbchen ein und löst darin bei 20° so viel Naphthalin, bis das Öl nichts mehr aufnimmt. Die gelöste Menge bestimmt man durch Wägung.

Die Naphthalinbestimmung im Gase wird nach verschiedenen Verfahren ausgeführt; doch hat sich am besten die Absorption mit Pikrinsäure als Pikrat $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3N_3O_7$ bewährt, u. zw. in folgender Art: Man wägt 2mal je 5 *g* Pikrinsäure ab, löst die eine Menge in etwa 200 *g* destilliertem Wasser und stellt sie beiseite. Die andere Menge wird auf 2 Waschflaschen verteilt und so viel Wasser, wie zum guten Waschen erforderlich, zugesetzt. Man leitet nun in langsamem Strom (30 bis 40 *l* stündlich) 500 *l* Gas, das durch verdünnte Schwefelsäure von Ammoniak befreit ist, durch die Pikrinsäurelösung, die übrigens noch feste Pikrinsäure enthalten darf; das Pikrat scheidet sich dann oben ab. Den Inhalt beider Waschflaschen spült man in einen 500 cm^3-Meßkolben und löst unter Umschwenken bei nicht über 50°. Die erstabgewogene Pikrinsäuremenge wird ebenfalls in einen 500 cm^3-Kolben gespült und in gleicher Weise gelöst. Darauf läßt man erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert nach dem Mischen beide Lösungen durch Faltenfilter. Schließlich titriert man beide mit $n/_{10}$-Kalilauge und alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator. Der Unterschied zwischen beiden Titrationen ergibt die zur Pikratbildung verbrauchte Pikrinsäuremenge; denn 1 cm^3 $n/_{10}$-Kalilauge entspricht 0,0128 *g* Naphthalin.

Der Betrieb des Cyanwaschers wird durch Cyanbestimmung im Gase überwacht.

Man beschickt 2 Waschflaschen, die eine mit je 15 cm^3, die andere mit je 5 cm^3 10%iger Eisenvitriollösung und 33%iger Kalilauge, verdünnt nach Bedarf mit Wasser und leitet 100 *l* Gas (60 *l* stündlich) hindurch. Der Zähler wird dabei durch Einschaltung einer WULFFschen Flasche mit Bleizuckerlösung geschützt. Den Inhalt der Waschflaschen vereinigt man in einem 100 cm^3-Kolben, fügt 10–15 cm^3 Kalilauge hinzu, kocht bis zur Entfernung des Ammoniaks, kühlt ab, füllt bis zur

Marke auf und filtriert. 50 cm^3 des Filtrats versetzt man mit 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure und titriert unter Tüpfeln mit 1%iger Eisenoxydsulfatlösung als Indicator mit einer Zinksulfatlösung, die auf eine Ferrocyankaliumlösung mit 10 *g* $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$ in 1 *l* eingestellt ist. 1 cm^3 der Zinksulfatlösung entspricht dann:

0,01 *g* $K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2O$; 0,00872 *g* $K_4Fe(CN)_6$; 0,006793 $Fe_7(CN)_{18}$; 0,003696 C_2N_2; 0,003839 HCN.

Die Untersuchung der gesättigten Waschflüssigkeit und der Blaukuchen wird nach dem unter Cyanverbindungen, Bd. **III**, 509, beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Die Auswaschung des Ammoniaks prüft man durch Ammoniakbestimmungen im Gas und im ablaufenden Waschwasser.

Man läßt zur Prüfung des Gases 40 *l* Gas durch eine Waschflasche strömen, die bei ungewaschenem Gas 20 cm^3 $n/_2$-Schwefelsäure, bei gewaschenem 20 cm^3 $n/_{10}$-Schwefelsäure enthält, und titriert mit entsprechender Kalilauge und Methylorange als Indicator zurück. 1 cm^3 verbrauchter $n/_2$-Säure entspricht 0,0085 *g* NH_3, 1 cm^3 $n/_{10}$-Säure 0,0017 *g* NH_3. Vom ablaufenden Waschwasser verdünnt man 10 cm^3 mit 250 cm^3 destilliertem Wasser und titriert mit *n*-Schwefelsäure und Methylorange. 1 cm^3 Säure entspricht 0,017 *g* NH_3.

Die Schwefelreinigung des Gases wird durch qualitative Prüfung des letzteren auf Schwefelwasserstoff und durch Analyse der frischen und ausgebrauchten Masse überwacht. Zum erstgenannten Zweck tränkt man Streifen von Fließpapier mit einer 10%igen Bleizuckerlösung und läßt sie an der Luft trocknen. Beim Prüfen feuchtet man einen solchen Streifen an, hält ihn über Ammoniak und läßt eine Minute lang das Gas darauf wirken. Färbt sich der Streifen braun bis schwarz, so enthält das Gas Schwefelwasserstoff. Durch diese Probe läßt sich noch 1 Tl. H_2S in 10 Million. Tl. Gas nachweisen. Die frische Masse wird in üblicher Weise quantitativ auf Feuchtigkeit, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Sand und Ton und organische Substanz untersucht.

Abb. 181. SCHILLINGS Apparat zur Bestimmung des *spez. Gew.*, abgeändert von PANNERTZ.

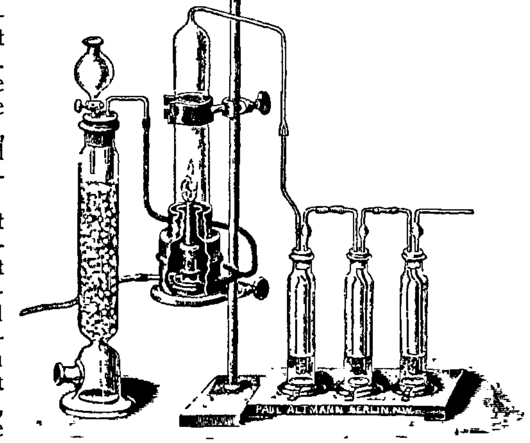


Abb. 182. Apparat zur Schwefelbestimmung im Gase nach DREHSCHMIDT.

Wichtiger als dies ist die Bestimmung des Absorptionswertes. Hierfür mischt man 40 *g* Masse mit 5 *g* Sägemehl und 15 cm^3 Wasser und schichtet sie in einem Trockenturm auf einem engmaschigen Drahtnetz locker auf, schließt an diesen Turm einen zweiten, der mit glasiger Phosphorsäure gefüllt ist, füllt beide mit Leuchtgas und wägt sie. Dann stellt man einen KIPPschen Schwefelwasserstoffapparat mit Waschflasche auf, schaltet daran einen mit gesättigter Reinigungsmasse gefüllten Turm und einen zweiten, der mit Chlorcalcium und glasiger Phosphorsäure beschickt ist; dann folgt der Turm mit der Probemasse und endlich der Phosphorsäureturm. Nun leitet man so schnell Schwefelwasserstoff durch, daß man die Blasen eben noch zählen kann. Die Masse färbt sich unter Erwärmen schwarz und wird so lange behandelt, bis sie sich wieder abkühlt. Dann füllt man mit Leuchtgas und wägt wieder. Die Zunahme entspricht dem aufgenommenen Schwefelwasserstoff. Nach der Wägung breitet man die Masse in einer Porzellanschale aus, feuchtet sie an und läßt sie sich oxydieren. Dann wird sie wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man wiederholt dies 2—3mal und gewinnt so ein Urteil über den Wert der Masse. Zur Untersuchung der ausgebrauchten Masse bedient man sich des unter Cyanverbindungen, Bd. **III**, 508, beschriebenen Verfahrens.

Vom reinen Leuchtgas bestimmt man das *spez. Gew.*, den Gehalt an Kohlendioxyd und Schwefel, den Heizwert und gegebenenfalls die Lichtstärke.

Zur Bestimmung des *spez. Gew.* benutzt man den in Abb. 181 dargestellten Apparat von BUNSEN-SCHILLING, abgeändert von PANNERTZ. In einem weiten, mit Wasser gefüllten Standzylinder *A* steht ein beiderseits offenes Glasgefäß *B* mit Einschnürungen *m* und *n*, in denen Marken angebracht sind. Das Gefäß ist oben in eine Messinghülse *r* mit Abschlußplatte, unten in eine offene Hülse mit 3 Führungslappen eingekittet. In die obere Abschlußplatte münden 2 Röhren, eine knieförmige, gebogene mit Hahn *a* und Schlauchtülle und eine senkrechte *b* mit Zweiwegehahn *c*, seitlicher Schlauchtülle und aufgeschraubter Staubkappe. Unter letzterer befindet sich ein gasdicht eingesetztes, dünnes Platinblech mit feiner Öffnung. Nach Entfernen der Staubkappe füllt man das Gefäß durch das Knierohr unter Anheben mit Gas oder Luft und läßt den Inhalt durch die Öffnung im Platinblech ausströmen, wobei man die Zeit feststellt, die zum Ausblasen des von den Marken des Gefäßes begrenzten Gasvolumens nötig ist. Ist diese Zeit für Gas *t* und für Luft t_1 Sekunden, so ist das *spez. Gew.* des Gases $s = \frac{t^2}{t_1^2}$.

Das Kohlendioxyd bestimmt man auf dem üblichen gasanalytischen Wege durch Absorption mit Kalilauge (s. Feuerungsanlagen, Bd. V, 327).

Zur Ermittlung des Schwefelgehalts wird allgemein das Verfahren von DREHSCHMIDT und der in Abb. 182 dargestellte Apparat angewendet. Eine gemessene Menge Gas wird in einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, der in eine metallene Kammer eingebaut ist, mit einer Stundengeschwindigkeit von etwa 25 *l* verbrannt. Die Kammer ist am oberen Rande mit einer quecksilbergefüllten Rinne versehen, in die eine hohe Glashaube mit Abzugrohr eintaucht. Das Abzugrohr ist an die erste von 3 Waschflaschen, die letzte Waschflasche an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der Kammer wird die Verbrennungsluft für das Gas durch eine besondere Leitung zugeführt, nachdem sie in einem Turm durch Kalilauge oder alkalische Bromlauge von Schwefelverbindungen befreit worden ist. Zur Analyse beschickt man die Waschflaschen mit je 20 cm^3 5%iger Kaliumcarbonatlösung und gibt in die ersten beiden einige Tropfen Brom. Dann stellt man den Brenner ein, läßt die Strahlpumpe arbeiten, stülpt die Glashaube über die Flamme und schließt sie an die Waschflaschen an. Nach Verbrennen von 50 *l* Gas unterbricht man den Versuch und bestimmt im Inhalt der Waschflasche die Schwefelsäure in bekannter Weise. Statt in alkalische Bromlauge kann man die Verbrennungsgase durch neutrale H_2O_2-Lösung leiten und titriert die entstehende freie Schwefelsäure.

Für die Bestimmung geringer Sauerstoffmengen im Gase hat LUBBERGER (*Journ. f. Gasbel.* **1898**, 695) ein bequemes Verfahren ausgearbeitet. Man mißt in einer BUNTE-Bürette 100 cm^3 Gas ab, saugt 10 cm^3 des Sperrwassers ab und führt von unten 1 cm^3 Manganlösung (14,5 $MnSO_4 + 5 H_2O$ in 100 cm^3 Wasser), von oben 3 cm^3 Jodlösung (10 *g* $NaOH$, 35 *g* Seignettesalz, 8,5 *g* KJ in 300 cm^3 Wasser) ein und schwenkt die Bürette 10' lang. Dann läßt man von unten und von oben verdünnte Schwefelsäure einfließen, spült den Bürettenınhalt in ein Kölbchen und titriert das abgeschiedene Jod mit $^n/_{100}$-Thiosulfatlösung. 1 cm^3 der letzteren entspricht 0,06 cm^3 Sauerstoff (s. auch FUNK, *Gas- und Wasserfach* **1928**, 443).

Die wichtigste Bestimmung ist die der Verbrennungswärme und des Heizwerts, die man allgemein mit dem von JUNKERS angegebenen Calorimeter ausführt (s. Brennstoffe, Bd II, 651).

Ein wichtiger Apparat zur Beurteilung der Gleichmäßigkeit des Gases hinsichtlich seiner Verbrennungseigenschaften ist der Gasprüfer von OTT. Es ist dies ein Bunsenbrenner mit meßbarer (auf empirischer Skala) Luftregelung. Man bestimmt jenen Punkt, bei dem die Flamme beginnt, zurückzuschlagen.

Literatur betreffend Temperaturmessung s. d. sowie BECHSTEIN, Instrumente zur Messung der Temperaturen für technische Zwecke, Hannover 1905; v. PIRANI, Moderne Temperaturmessung, Berlin 1905; NEUMANN, Pyrometrie. Post's chem. techn. Analyse, Bd. I, 73, Braunschweig 1908; WAIDNER und BURGESZ, Optical Photometrie.

Betreffend Gasanalyse: WINKLER-BRUNEK, Lehrbuch der techn. Gasanalyse, Leipzig 1927; NEUMANN, Gasanalyse und Gasvolumetrie, Leipzig 1902; TRAVERS, Experimentelle Untersuchung von Gasen, Braunschweig 1905; FRANZEN, Gasanalytische Übungen, Leipzig 1907; HEMPEL, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1913; BATES, Technical gas analysis, Philadelphia 1901; POZZI-ESCOT, Analyse des gaz, Paris 1901; BERTHELOT, Traité pratique de l'analyse des gaz, Paris 1907; GILL, Gas and fuel analysis for engineers, New York 1909. DENNIS-NICHOLS, Gas Analysis, New York, 1929.

Betreffend Zug- und Druckmessung: LANGEN, *Journ. f. Gasbel.* **1888**, 324; LUX, ebenda **1890**, 217; HUDLER, ebenda **1892**, 450; **1893**, 10; PFLÜCKE, ebenda **1904**, 480; LUX, ebenda **1907**, 461; RABE, *Gas- und Wasserfach* **1924**, 425.

D. R. P. KONIG, 48807; LUX 58337; HUDLER, 66315.

Betreffend Teerbestimmung im Gas: LEYBOLD, *Journ. f. Gasbel.* **1894**, 551; CLAYTON, ebenda **1907**, 969; FULD, ebenda **1911**, 33; GWIGGNER, ebenda **1912**, 800.

Betreffend Naphthalinbestimmung im Gas: COLMAN und SMITH, *Journ. f. Gasbel.* **1900**, 236; **1903**, 113; MADSEN, ebenda **1905**, 747; GAIR, ebenda **1906**, 153; **1908**, 436; SINNATT, ebenda **1906**, 503; RUTTEN, ebenda **1909**, 694; JORISSEN und RUTTEN, ebenda **1910**, 269; ALBRECHT und MÜLLER, ebenda **1911**, 592; WEIN, ebenda **1911**, 891; SOC. DU GAZ, *D. R. P.* 266 154; VAN EYNDHOVEN, *Journ. f. Gasbel.* **1916**, 107; KNUBLAUCH, ebenda **1916**, 525.

Betreffend Schwefelwasserstoffbestimmung: MÜLLER, *Journ. f. Gasbel.* **1900**, 792; DIBDIN und GRIMWOOD, ebenda **1902**, 650; CARPENTER, ebenda **1908**, 979; SOMERVILLE, ebenda **1911**, 439; HARDING und JOHNSON, ebenda **1914**, 600; CZAKÓ, ebenda **1919**, 483.

Betreffend Schwefelbestimmung: DREHSCHMIDT, *Chem.-Ztg.* **1887**, 1382; FISCHER, *Ztschr. angew. Chem.* **1897**, 302; HARDING, *Journ. f. Gasbel.* **1906**, 943; NIERMEYER, ebenda **1911**, 1078; MYLIUS und HÜTTNER, ebenda **1913**, 1115; *B.* **1916**, 1428.

Betreffend Bestimmung des *spez. Gew.*: LUX, *Journ f. Gasbel.* **1887**, 251; *Ztschr. analyt. Chem.* **29**, 13; *Journ. f. Gasbel.* **1890**, 86, 99; **1914**, 416; PANNERTZ, ebenda **1905**, 901; GÜLICH, ebenda **1911**, 699; HOFSÁSZ, ebenda **1913**, 841; SIMMANCE und ABORDY, ebenda **1914**, 256.

D. R. P. EICHHORN 49683; PRECHT 64529; MEYER 77853; PFEIFFER 78612; ARNDT 88674; CHABAUD 264 714; SIMMANCE und ABORDY 266 538; WOLF 268 352; KALÄHNE 268 353; LEONHARDT & KÖNIG 269 862; HOFSÁSZ 283 458.

Betreffend Heizwertbestimmung: BUEB, *Journ. f. Gasbel.* **1893**, 81; JUNKERS, ebenda **1895**, 520; **1907**, 520; CARPENTER, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1895**, 1478; IMMENKÖTTER, *Journ. f. Gasbel.* **1905**, 736; BOYS, ebenda **1906**, 428; LUX, ebenda **1906**, 475; PLEGER, ebenda **1907**, 831; BEASLEY, ebenda **1907**, 1108; STRECKER und ROTHENBACH, ebenda **1908**, 121; STRACHE, ebenda **1910**, 217; HOLGATE, ebenda **1910**, 723; BREISIG, ebenda **1912**, 833; **1913**, 381; ALLNER, ebenda **1913**, 438; **1914**, 392; BUNTE und CZAKÓ, ebenda **1919**, 589; MEESZ und BIERHALTER, *Gas- und Wasserfach* **1924**, 393; KRANZ, ebenda **1927**, 801; STRACHE und LÖFFLER, ebenda **1927**, 1073.

D. R. P.: JUNKERS 71731, 72564, 190 827; SCHÖNBERGER 204 182; OTT 214 295; BAU-GES. F. ELEKTR. ANLAGEN 233 949; STRACHE 238 892.

Betreffend Gasprüfer von OTT: LUX, *Gas- und Wasserfach* **1925**, 448; OTT, ebenda **1926**, 1135; RICHTER, ebenda **1927**, 174; DERINGER, ebenda **1927**, 322.

Buchliteratur über Leuchtgas: SCHILLING, Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlengases. München 1892. – PFEIFFER. Das Gas als Leucht-, Heiz- und Kraftstoff. Weimar 1896. – STEUDA, Die Literatur des Gas- und Wasserfachs. München 1896. – NIEMANN, Die Versorgung der Städte mit Leuchtgas. Stuttgart 1897. – KOSCHMIEDER, Die Erzeugung und Verwendung des Steinkohlengases. Hannover 1907. – BERTELSMANN, Die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung. Stuttgart 1908; Die Betriebsführung städtischer Gaswerke. Leipzig 1910; Lehrbuch der Leuchtgasindustrie. Stuttgart 1911. – STRACHE, Die Entwicklung der Industrie der Leucht- und Heizgase. Wien 1912; Gasbeleuchtung und Gasindustrie. Braunschweig 1914. – VOLKMANN, Die chemische Technologie des Leuchtgases. Leipzig 1915. – SCHILLING-BUNTE, Handbuch der Gastechnik. München und Berlin 1918. – BIEGELEISEN, Grundlagen der Berechnung von Rohrleitungen. München und Berlin 1918. – GEIPERT, Betrieb von Generatoröfen. München 1921. – WIRTH, Brennstoffchemie. Berlin 1922. – DE GRAHL, Wirtschaftliche Verwertung der Brennstoffe. 3. Aufl., München 1923. – FURTH, Leuchtgasindustrie. Berlin und Leipzig 1925. – LITINSKY, Kokerei und Gaswerksöfen. Halle a. d. Saale 1928. – MUHLERT-DREWS, Technische Gase. Leipzig 1928. – A. SCHÄFER, Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes. München und Berlin 1929. – BERTELSMANN-SCHUSTER, Technische Behandlung gasförmiger Stoffe. Berlin 1930. – NEWBIGGING, Handbook for Gas engineers. London 1889. – BORIAS, Traité théoretique et pratique de la fabrication du gaz. Paris 1890. – HERRING, The construktion of gas works. London 1892. – BUTTERFIELD, The chemistry of gas manufacture. London 1895. – HORNBY, A text book of gas manufakture. London 1896. – ROGLE, The chemistry of gas manufacture. London 1907. – WEBBER, Town gas and its uses. London 1907. – BIÈGE, Le gaz de l'éclairage. Paris 1912. – MEADE, Modern Gasworks Practice. London 1921.

Leuchtgas aus Ersatzstoffen. Durch den Kohlenmangel infolge des Krieges suchte man das Gas aus Ersatzstoffen herzustellen, von denen sich Holz am besten bewährt hat.

Der erste, der das durch trockene Destillation von Holz (s. Holzverkohlung, Bd. VI, 171) entstehende Gas zu Beleuchtungszwecken benutzte, war der französische Ingenieur PH. LEBON, der mit seinem „Thermolampe" benannten Apparat 1796 sein Haus und später die Leuchttürme von Havre beleuchtete Die Thermolampe vermochte sich aber nicht einzubürgern, weil das damit erzeugte Holzgas eine zu geringe Leuchtkraft hatte. Dieser Nachteil wurde erst 1849 durch PETTENKOFER beseitigt, der zeigte, daß ein Gas von höherer Leuchtkraft entsteht, wenn man die Zersetzung des Holzes bei höherer Temperatur (700–800°) vornimmt und das Kohlendioxyd durch Überleiten über Kalk möglichst entfernt. Die Versuche PETTENKOFERS hatten folgendes Ergebnis:

Die Überhitzung wurde derart durchgeführt, daß man gewöhnliche eiserne Retorten von ziemlich großem Fassungsraum benutzte und diese nur zu etwa ⅓ mit Holz (60 *kg*) füllte; in dem nicht mit Holz gefüllten Teil der Retorte erfahren die gebildeten Dämpfe dann eine weitgehende Zersetzung. Die Entgasung des Holzes war unter diesen Umständen bereits nach 1½^h beendet unter Bildung von schweren Kohlenwasserstoffen, die in dem gewöhnlichen, bei niedriger Temperatur erzeugten Holzgas völlig fehlen (vgl. nebenstehende Tabelle). Nach diesem Prinzip arbeitende, meist von L. A. RIEDINGER, Augsburg, erbaute Holzgasanlagen waren in zahlreichen Städten Süddeutschlands und der Schweiz errichtet. Sie verschwanden mit dem Ausbau des Eisenbahnnetzes, der den billigen Bezug von Steinkohle ermöglichte. Die letzte Holzgasanstalt in Deutschland dürfte wohl die in Bad Reichenhall gewesen sein, die erst Ende 1898 den Steinkohlenbetrieb aufnahm.

	Gewöhnliches Holzgas	Überhitztes Holzgas
Kohlendioxyd	54,5%	18–25%
Kohlenoxyd	33,8%	40–50%
Methan	6,6%	8–12%
Wasserstoff	–	14–17%
Schwere Kohlenwasserstoffe	–	6– 7%

Da die Reinigung des Holzgases mit Kalk recht teuer kommt, versuchte man das Holzgas dadurch zu verbessern, daß man es über glühende Entgasungsrückstände, insbesondere Holzkohle, leitete. Nach MOSER (*Journ. f. Gasbel.* **1919**, 104) erhielt man aus lufttrockenem Eichenholz bei einer Retortentemperatur von 1170–1182° folgende Ergebnisse:

	Ohne Glühzone	Mit Glühzone
CO_2	20,0%	15,2%
$CmHn$	4,3%	1,4%
O_2	0,4%	0,4%
CO	30,8%	29,6%
CH_4	15,9%	7,6%
H_2	23,9%	42,8%
N_2	4,4%	3,0%

Heizwert	3955 *Kcal./m³*	3070 *Kcal./m³*
spez. Gew.	0,792	0,635
Teer	1,7 %	0,8 %
Ammoniak	0,047%	0,042%
Essigsäure	0,114 %	0,03 %
Gasausbeute	32,3 %	60,8 %

Ein Zusatz von 20% zu Kohlengas ließ sich ohne Nachteil ausführen.

Diese Zahlen lassen deutlich den günstigen Einfluß einer Holzkohlenschicht auf die Gasausbeute, zugleich aber den Rückgang des Heizwerts bei dieser Arbeitsweise erkennen. Im allgemeinen zeigen die vorstehenden Angaben, daß die Erzeugung von Holzgas ein brauchbarer Notbehelf in Zeiten des Kohlenmangels ist und ohne große Änderungen des Betriebs auch in neuzeitlichen Steinkohlengasanstalten möglich ist.

Literatur: Holzgas: *a)* Bücher: W. REISSIG, Handbuch für Holz- und Torfgasbeleuchtung München 1863. – THENIUS, Das Holz und seine Destillationsprodukte. 3. Aufl., Wien 1917. – M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung. 2. Aufl., Berlin 1910. – J. BERSCH, Die Verwertung des Holzes auf chemischem Wege 3. Aufl., Wien 1912 (s. ferner Bd. **VI**, 171, Holzverkohlung). – *b)* Zeitschriften: PETTENKOFER, Über Leuchtgas aus Holz. Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1850 und 1852. – DINGLER, Leuchtgas aus Holz. *Dinglers polytechn. Journ.* **121**, 141 [1851]. – PETTENKOFER, Über die wichtigsten Grundsätze der Bereitung und Benutzung des Holzgases. Gelehrte Anzeigen der Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1857, Nr. 53 und 54. – E. OTT, Die Holz- und Torfentgasung. *Journ. f. Gasbel.* **60**, 582 [1917]. – A. MOLIN, Versuche mit Holzvergasung in geneigten Retorten im Värta-Gaswerk Stockholm. Ebenda **61**, 50 [1918]. – J. QVIST, Erfahrungen mit Holz- und Torfgas im städt. Gaswerk zu Horsens. Ebenda **61**, 193 [1918]. – A. SANDER, Die Gewinnung von Holzgas einst und jetzt. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1919**. – SCHÄFER, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 36.

Torfgas: ESCHER, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 687. – OTT, ebenda **1919**, 785. – ZOLLIKOFER, ebenda **1920**, 755. – MÜLLER, ebenda **1920**, 817.

Schiefergas: *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 774. – Ebenda **1920**, 88. – MEZGER, ebenda **1920**, 133. – SOLLNER, *Gas- und Wasserfach* **1922**, 514.

Braunkohlengas: BUNTE *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 34. – MEYER, *Braunkohle* **1919**, H. 4/5. – GEIPERT, *Journ. f. Gasbel.* **1919**, 742. – VIEHOFF und CZAKÓ, ebenda **1920**, 379. – PFEIFFER, ebenda **1920**, 420. – MÜLLER, *Gas- und Wasserfach* **1921**, 585. – BUNTE und SCHWARZKOPF, ebenda **1922**, 322, 355. – SCHMIDT, ebenda **1927**, 657, 680. *W. Bertelsmann* und *F. Schuster.*

Leukofermantin (*Merck*), ein Antitoxinserum von Pferden, Anwendung bei eiternden Abszessen und Entzündungen. *Dohrn.*

Leukoplast (BEIERSDORF, Hamburg) ist ein Zinkoxyd enthaltendes Kautschukheftpflaster. *Dohrn.*

Leukotropin (SILTEN, Berlin) ist eine Lösung von Atophan in Urotropin zur Injektion. *Dohrn.*

Levuretin, Handelsname für Trockenhefe. *Dohrn.*

Liantral (BEIERSDORF, Hamburg), ein durch Extraktion mit Benzol gereinigter Steinkohlenteer, syrupöse, dunkle Flüssigkeit. Anwendung in Salben und Pasten bei Ekzemen. *Dohrn.*

Lichtblau, extra grünlich (*I. G.*), ist eine Art Wasserblau (früher Baumwollblau 3 B), 1862 von NICHOLSON nach dem *E. P.* 1857 durch Sulfurieren u. s. w. von Spritblau, phenyliertem Rosanilin erhaltenes Gemenge der Natrium-, Ammonium- und Calciumsalze der Sulfosäuren des Di- und Triphenyl-p-rosanilins. Das blaue, glänzende Pulver ist in Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich, färbt Wolle und Seide im sauren Bade leicht ungleich und dient daher mehr für tannierte Baumwolle.

$NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH-C_6H_4-C(OH)(C_6H_4-NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na)-C_6H_4-NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$

Lichtechtheit von Farbstoffen s. Färberei, Bd. **V**, 73.

Lichtgrün. SF gelblich (*I. G.*) ist der saure Triphenylmethanfarbstoff, der 1879 von KÖHLER durch Kondensation von Benzaldehyd mit Benzyläthylanilin, Sulfurierung zur Trisulfosäure, Oxydation und Überführung in das Natriumsalz erhalten wurde (*B.* **22**, 588). Eine neuere Marke ist SLX. *Ristenpart.*

$(C_2H_5)(NaO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)N-C_6H_4-C(OH)(C_6H_4 \cdot SO_3H)-C_6H_4-N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na)$

Lichtmessung s. Bd. **II**, 162.

Lien-Tabletten (*Merck*), getrocknete Hammel- und Schweinemilz. Gegen Malaria, Influenza, Typhus, Morbus Basedowii. 0,25—0,75 *g*. *Dohrn.*

Lignosulfit (LIGNOSULFIT-GES., Bad Reichenhall). Gereinigte Sulfitcelluloseablauge (Bd. **VI**, 191) zur Inhalation. *Dohrn.*

Ligroin ist eine veraltete Bezeichnung für Whitesprite (Terpentinersatz) Bd. **IV**, 580.

Liköre s. Trinkbranntwein.

Limonaden s. alkoholfreie Getränke, Bd. **I**, 228; **Limonadeessenzen** s. Fruchtäther, künstliche, Bd. **V**, 430.

Limonen, Linalool, Linalylacetat s. Riechstoffe.

Limosal (SANABO-CHINOIN, Wien), eine 20%ige Salicylsäurebornylester enthaltende Salbe gegen Rheumatismus. *Dohrn.*

Linkrusta ist eine Wandbekleidung, welche nach Art der Tapeten aus einer widerstandsfähigen Papierbahn besteht, auf welche heiß eine plastische Deckmasse mit gemusterten Prägungen aufgewalzt wurde. Als Deckschicht bringt man ein Gemisch aus Holzmehl, Kreide und Farben mit einem Harz-Linoxyn-Gemenge in Anwendung.

Geschichtliches. Einige Jahre, nachdem F. WALTON die Linoleumindustrie geschaffen hatte, suchte er mit seinem Erzeugnis auch Wände zu bekleiden. Das Jutegewebe des Linoleums wurde durch Bahnen aus Papier ersetzt und die Oberfläche mit gefälligen Prägungen ausgestattet. Nachahmungen wurden durch Patentschutz (*E. P.* 958 [1877], 1151 [1879], 5118 [1879]) verhindert. Das Erzeugnis erhielt den Namen Linkrusta.

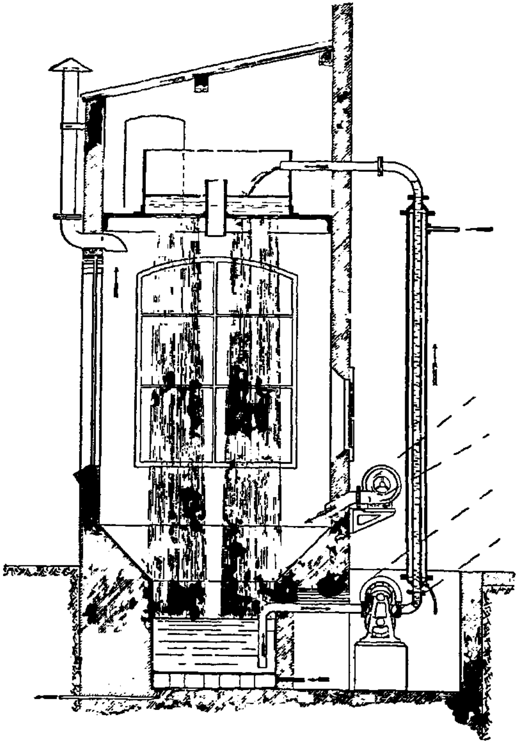


Abb. 183. Oxydationsturm für Leinöl.

Die Rohstoffe für die Linkrustafabrikation und ihre Verarbeitung sind im allgemeinen die gleichen wie bei der Linoleumherstellung (s. d. Bd. **VII**, 356). Kork und Jute kommen in Fortfall, dafür tritt aber Papier als Träger der plastischen Masse neu hinzu. Die Linkrustafabriken, welche an Linoleumwerke angegliedert sind, verwenden das in Oxydationshäusern erzeugte besonders geeignete Tücherlinoxyn. Diejenigen aber, welche selbständig bestehen, benutzen häufig zur Herstellung von Linoxyn ein Schnelloxydationsverfahren.

In den Boden eines turmähnlichen Gebäudes (Abb. 183) ist ein von unten heizbarer oder auch ein doppelwandiger Kessel mit 3500—4000 *l* Fassungsvermögen eingelassen, in den man das Leinöl einfüllt, welches man mit 2% harzsaurem Mangan versetzt. Aus ihm befördert eine daneben angebrachte Pumpe ununterbrochen das auf 60—100° erwärmte Öl nach oben, wo es sich in einen großen Eisenbehalter ergießt, der mit siebartigen Durchbrechungen am Boden ausgerüstet ist. Fein zerteilt als Regen, stromt der Firnis aus etwa 6 *m* Höhe dem unteren Sammel- und Kochgefäß zu, um dann wieder denselben Kreislauf durchzumachen. Unterwegs aber nimmt das Öl, während es in Strahlen herniederrieselt, Sauerstoff aus der Luft, welche ein kleiner Ventilator ständig einbläst, auf und verdickt sich allmählich, ein Vorgang, der durch kräftige Belichtung, u. zw. möglichst mit Sonnenlicht von seiten der Turmfenster, beschleunigt wird. Die verbrauchte Luft mit den sauren Gasen entweicht durch ein seitlich angeordnetes Abzugrohr. Wenn nach Ablauf einiger Tage das Öl eine Dichte von 0,98 aufweist, wird es zwecks weiterer Durchlüftung in einer Oxydationstrommel (*D. R. P.* 83584) weiterbehandelt.

Man gießt 750 *kg* davon vermittels des Einfülltrichters *a* (Abb. 184) in die doppelwandige, dampfgeheizte Trommel *A*, die dadurch bis knapp über die Achse *C*, auf der die Rührschaufeln *c* be-

festigt sind, gefüllt wird. Das Rührwerk beginnt mit ungefähr 65 minutlichen Umdrehungen seine Tätigkeit, und etwa 80 *kg* Kreide werden nun hineingeschüttet. Durch den Ventilator *G*, der auf der Trommel sitzt, wird für ständige Lufterneuerung gesorgt. Die bei einer Wärme von 55° durch das Auslaßrohr *H*, das zum Zurückhalten von etwa mitgerissenen Öltröpfchen mit einer Anzahl quer eingebauter Platten versehen ist, mit der verbrauchten Luft entweichenden sauren Gase leitet man, um möglichst alles abzufangen, in ein großes Faß mit Wasser und gestattet ihnen dann erst den Austritt ins Freie. Nach etwa $1\frac{1}{2}-2$ Tagen kann man das fertige Öl der Trommel entnehmen. Mittels des Handrades *D* neigt man die auf Böcken *E* gelagerte Trommel, öffnet die Klappe *F* und fängt das zähe, gelbe Linoxyn in flachen Blechkasten, die innen mit Kreide angestrichen sind, auf. Zum Schluß wandern die Kästen, zu mehreren übereinandergeschichtet, auf fahrbaren Gestellen in einen auf 40° angeheizten Ofen zur 6–8tägigen Nachreifung. Die im Öl enthaltenen Säuren entbinden aus der Kreide Kohlendioxyd, welches das Linoxyn schwammartig auftreibt. Gleichzeitig verliert es seine Klebrigkeit und wird trocken. Wenn an einem in den warmen Ölkuchen hineingestoßenen Finger die Masse nicht mehr hängen bleibt, ist die Gebrauchsfähigkeit erwiesen.

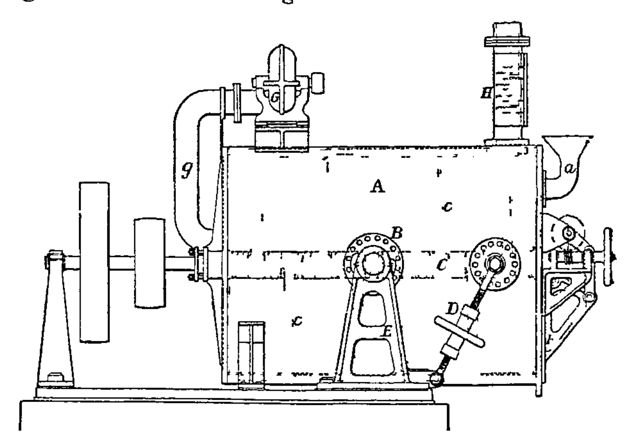


Abb. 184. Oxydationskessel für Linoxyn nach *D R P.* 83584 von F. WALTON, London.

Das Linoxyn verschmilzt man sodann während etwa 5^h bei 150° in einer Zementpfanne (Abb. 188, S. 360). Man nimmt beispielsweise 1000 *kg* Linoxyn, 160 *kg* Kolophonium und 60 *kg* Kaurikopal. Der Kopal kann aber aus Sparsamkeitsrücksichten ganz gut durch gehärtetes Harz ersetzt werden. Der Sud kann dann so angesetzt werden: 1000 *kg* Linoxyn, 220 *kg* Kolophonium, 6 *kg* Marmorkalkhydrat. Nach dem Zähewerden der anfangs dünnen Schmelze entleert man den Kessel in kleine Kästen, entfernt die Kuchen nach dem Erstarren daraus und läßt den „Zement" 6 Wochen ablagern, damit er durch den Reifungsprozeß bessere Eigenschaften erlange.

Das gründliche Durchmischen der trockenen Materialien mit dem Zement wird mit Hilfe der Wurstmacher (s. S. 361) vorgenommen.

Der aufklapp- und heizbare Zylinder hat 210 *mm* lichten Durchmesser bei einer Länge von 780 *mm*, und die Mischschnecke wird aus 24 Stück Messerscheiben gebildet. Die Zusammensetzung der Linkrustamasse ist natürlich etwas wechselnd, doch dürfte der folgende Ansatz ein zur richtigen Beurteilung geeignetes Bild liefern:

45 *kg* Holzmehl	20–25 *kg* Kreide	3 *kg* Bleiweiß	3 *kg* Paraffin
50 „ Zement	5–20 „ Lithopone	1–15 „ Farbe	3 „ Firnis

Die trockenen Stoffe werden in einem großen Holzkasten mit Hilfe eines Spatens gründlich durchgemischt. Das Paraffin wird in Schuppen verwendet und gleichfalls zugegeben, während der Firnis einfach daraufgegossen wird. Als Farben stehen Chromgelb, Chromorange, Ocker, Chromgrün, Ultramarinblau, Pariserblau, Vulkanrot, Krapplack, Oxydrot, Umbra, Kienruß u. s. w. in Anwendung. Den Zement zerschneidet man in handgroße Stücke, wirft eins davon in den Wurstmacher, läßt eine diesem entsprechende Menge an Holzmehlfarbgemisch folgen und fährt so fort, bis die ganze Mischung durch die Maschine gegangen ist. Der Linkrustastoff muß noch etwa 3–4mal durch den Wurstmacher wandern, damit er durchaus gleichförmig wird. Nach der letzten

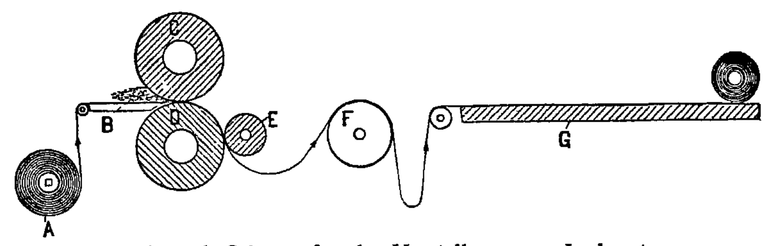


Abb. 185. Schema für die Herstellung von Linkrusta.

Aufgabe auf die Mischmaschine werden die daraus hervortretenden Würste mit Handschaufeln aufgefangen und schleunigst, damit sie ja nicht erkalten, was im Winter leicht zu befürchten ist, auf das in den Kalander einlaufende Papier aufgetragen. Beim Abkühlen erstarrt nämlich die Masse und die Papierunterlage zerreißt infolgedessen.

Abb. 185 zeigt schematisch den vollständigen Arbeitsgang. *A* ist der Papierballen, der sich über den kleinen Tisch *B*, wo der Linkrustastoff aufgeschuttet wird, abrollt. Die Papierunterlage nimmt die Masse mit zwischen die Walzen *C* und *D*, von denen die erstere auf 90—100° geheizt und die andere gekuhlt wird, wodurch eine der Walzenstellung entsprechende dicke Schicht darauf aufgewalzt wird, in welche durch die Prägewalze *E* die gewahlte Musterung eingedrückt wird. Da hierbei Linkrustastoff von dem Auftrag entfernt wird, so entweicht dieser nach oben hin, von wo er zeitweise fortgenommen werden muß. Die mit Kratzenband überzogene Walze *F* fördert die Linkrustabahn in der Richtung zum etwa 20 *m* langen Tisch *G*, an dessen Ende sie von einem Arbeiter, da sie sich während des ganzen Weges genügend abkuhlen konnte, zu Rollen von 16 *m* Lange aufgewickelt und dann nach dem Lagerraum geschafft wird.

Die Linkrusta, welche ziemlich lange Zeit ihres Firnisgehalts wegen recht geschmeidig bleibt, wird entweder einfarbig, so wie sie erzeugt wurde, oder noch häufiger künstlerisch bemalt verkauft.

Linkrusta-Ersatz (Prägetapeten, Teco, Metacin) besteht aus geprägten und ungefärbten Papierkartons, die mit gefärbten Lacken überzogen sind (vgl. *Kunststoffe* **3**, 155 [1913]).

Literatur: F. Fritz, *Chem. Rev. Fett- u. Harzindustrie* **21**, 157 [1913]). *Felix Fritz.*

Linoleum ist ein Fußbodenbelag, welcher in Gestalt umfangreicher Platten oder, besser gesagt, langgestreckter, dünner Bahnen angefertigt wird. Es besteht aus einem grobmaschigen Jutegewebe, auf welches einseitig eine mehr oder minder starke Belagmasse, die sog. Linoleumdeckmasse, unter hohem Druck heiß aufgewalzt oder aufgepreßt ist. Zum Schutze gegen etwaige Feuchtigkeit des Bodens wird die Unterseite des Linoleums, auf der das Jutegewebe freiliegt, mit einem meist rot gefärbten Ölfarbenüberzug versehen. Die Linoleumdeckmasse erhält man durch sorgfältiges und inniges Zusammenkneten von Korkmehl oder Holzmehl und Farbstoffen mit dem Linoleumzement, einem Schmelzprodukt aus Linoxyn und Harzen. Das Linoxyn wird aus Leinöl hergestellt, daher auch der Name Linoleum. Der fertigen Ware gibt man gewöhnlich eine Breite von 1,80—2 *m* und eine Stärke von 1,8—10 *mm*, während man die Länge kaum über 30 *m* wählt.

Das Linoleum erleidet als Fußbodenbelag infolge seiner Elastizität eine relativ geringe Abnutzung, besitzt eine entsprechende Schalldämpfung und nahezu vollständige Fugenlosigkeit. Seine vollkommen geschlossene Oberfläche gewährt gleichzeitig eine überaus leichte Reinigungsmöglichkeit. Nach Bitter (*Ztschr. f. Hygiene* **69**, 498 ff. [1911]; *Kunststoffe* **4**, 11 [1914]) besitzt Linoleum bakterienfeindliche Eigenschaften. Während bei den Linoleumsorten, welche dunkle Töne aufweisen, wie z. B. bei der braunen einfarbigen Ware, sämtliche soeben geschilderten Eigenschaften vereint sind, hat man bei lichten Farben auf einen Teil der Elastizität verzichten müssen. Da es nämlich bei Beibehaltung des Korkmehls nicht gelingt, die gewünschten hellen Töne zu erreichen, muß man hier ein geringes Opfer bringen und zu dem freilich nicht gleichwertigen, dagegen fast weißen Holzmehl greifen. Demgemäß enthalten die Nachahmungen des Granitsteins, welche kurzweg Granit genannt werden, und die durchmusterte Ware, die man mit dem englischen Wort Inlaid im Handel bezeichnet, heute fast ausnahmsweise kein Korkmehl mehr.

Geschichtiches. Zum Belegen von Fußböden diente früher Wachstuch. Seine schlechte Haltbarkeit als Fußbodenbelag ist auf die viel zu dunne Ölfarbenschicht zurückzuführen. Ausreichende Abhilfe hat man durch Wahl eines stärkeren Ölfarbenüberzugs und eines kräftigeren Grundgewebes (Jute) nicht schaffen können. Die Lösung der Aufgabe mußte daher auf einem anderen Wege angestrebt werden. Eine neue Arbeitsweise wurde von John Pickersgill (*E. P.* 7178 [1836]) gefunden und von H. P. Vaile (*E. P.* 9987 [1843]), E. Galloway (*E. P.* 10054 [1844]) und L. S. L. Bunn (*E. P.* 13713 [1851]) weiter entwickelt. So entstand das Kamptulicon, ein Gemisch aus Kautschuk, Korkmehl und Erdfarben. Aber auch das Kamptulicon konnte sich infolge der gewaltigen Verteuerung des Kautschuks nicht halten. Man mußte sich nach einem brauchbaren Ersatzmittel für den Kautschuk umsehen. Besonders erfolgreich war hierbei Frederick Walton, der seine Aufmerksamkeit dem an der Luft eingetrockneten und verfestigten Leinöl zuwandte. Die von ihm angestellten Ver-

suche, welche er 1863 auf eine Anregung eines Kamptuliconhändlers aus Walbrook hin unternahm, ließen keinen Zweifel mehr übrig, daß das oxydierte Leinöl, namentlich nach dem Verschmelzen mit Harzen, der geeignetste Stoff sei, welcher bei Fußbodenbelägen die Stelle des Kautschuks einnehmen könnte.

Die fabrikmäßige Linoxyngewinnung führte WALTON (*E. P.* 209 [1860]) folgendermaßen aus. Er ließ mit Trockenmitteln versehenes warmes Leinöl regenartig zwecks Verdickung durch die Luft fließen und tauchte dann Baumwollgewebe, die auf Eisengestellen ausgespannt waren, in den gewonnenen Firnis. Beim Hochheben blieben die Gewebe mit einer Ölschicht überkleidet, die nun in geheizten Räumen 24h lang dem Antrocknen überlassen wurde. Dann erfolgte abermaliges Eintauchen in den Firnis und erneutes Trocknenlassen der gebadeten Tücher. So ging das Spiel fort, bis der Linoxynansatz an den Tüchern genügend stark war, um ein Abschaben zu lohnen. Da diese Arbeitsweise aber unbequem war, verbesserte WALTON (*A. P.* 153 867 [1874]) sein Verfahren. Er spannte die Baumwolltücher in einem Hause unbeweglich auf und begoß sie von oben mittels eines darüber hinwegfahrenden Wagens, dem der Firnis zugeleitet wurde. Es hat nicht an zahlreichen Vorschlägen gefehlt, welche den soeben besprochenen, etwas lange dauernden Prozeß abzukürzen trachteten. Sie laufen sämtlich (*D. R. P.* 11213, *E. P.* 18628 [1889], *E. P.* 7742 [1893], *D. R. P.* 83584) darauf hinaus, das Leinöl in angewärmten Trommeln gründlich mit Luft in Berührung zu bringen und dadurch ein schnelleres Eindicken herbeizuführen. Auch das Verfahren von E. PARNACOTT (*E. P.* 2057 [1871]) ist eigentlich hinzuzurechnen, obwohl dabei sehr hohe Temperaturen bei gleichzeitigem Lufteinblasen zur Anwendung kamen. PARNACOTT erhielt auf diese Weise einen sehr elastischen Körper, das Schwarzöl. Der Kamptuliconfabrikant L. TAYLOR kaufte ihm seine Erfindung ab, um WALTONS Linoleummonopol, welches der letztere sich durch sein Patent (*E. P.* 3210 [1863]) gesichert zu haben glaubte, damit zu brechen.

Rohstoffe und Verarbeitung. Rohstoffe für die Linoleumfabrikation bilden der Kork der Korkeiche (s. Kork, Bd. VI, 771), der mit Mühlsteinen zu feinem Mehl vermahlen wird, das Holzmehl, welches in ähnlicher Weise aus Spänen erhalten wird, das Leinöl, das Kolophonium und der Kaurikopal; ferner werden Farben benötigt, u. zw. sowohl Erdfarben, wie Ocker und Oxydrot, als auch künstlich hergestellte Farben, wie Lithophone, Ultramarinblau, Pariserblau, Chromgelb, Chromorange, Chromgrün, Kienruß, rote Lackfarben u. dgl. Die Jute wird bereits als fertiges Gewebe eingekauft. Ein laufendes Meter davon, 2 *m* breit, wiegt beispielsweise 550–600 *g*, ist etwa 1 *mm* dick und zählt auf 1 dm^2 gegen 53 Schuß- und 33 Kettenfäden. Das kostbarste Rohmaterial, welches zugleich in bedeutenden Mengen verbraucht wird, ist aber unstreitig das Leinöl. Seine Eigenschaft, aus der Luft molekularen Sauerstoff zu absorbieren und sich dabei in einen festen, elastischen Körper, das Linoxyn, zu verwandeln, ließ es für die Zwecke der Linoleumerzeugung als hervorragend geeignet erscheinen.

a) Herstellung von Linoxyn. Die Umwandlung des Leinöls in Linoxyn erfolgt in 2 Phasen. Zuerst wird das Öl durch Erhitzen mit Bleioxyd oder Mennige in Firnis verwandelt (s. Bd. V, 373), hierauf dieser mit Luft oxydiert. Ohne Zusatz dieser Sauerstoffüberträger würde der Prozeß bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam verlaufen.

Das Leinöl wird in Kesselwagen oder Fässern bezogen, die sofort nach dem Eintreffen im Werk in große Behälter von mächtiger Fassungskraft entleert werden. Das Öl wird in ihnen solange wie möglich der Ruhe überlassen, damit es klar und blank wird und sich von seinen Trübungen reinigt. Zur Herstellung der im Leinöl gelösten Bleiseifen bzw. des Firnisses (Abb. 186) läßt man das Leinöl in eiserne Kochkessel *b* von 1000–3000 *l* Fassungskraft fließen, fügt 2% Mennige hinzu, bringt das Rührwerk mit den am Boden schleifenden Ketten, wodurch ein Anbrennen verhütet wird, in Bewegung und erhitzt durch direkte Feuerung langsam bis auf 180°. Das Öl beginnt bei etwa 135° zu schäumen, da die letzten Mengen an Wasser bei dieser Temperatur entweichen, während zugleich der Verseifungsprozeß durch das Bleioxyd mit größerer Geschwindigkeit vonstatten geht. Nach etwa 5h dürfte die Temperatur die vorgeschriebene Höhe von 180° erreicht haben, die für weitere 2h beibehalten wird. Dann löscht man das Feuer unter den Kochkesseln und überläßt den entstandenen Firnis während 17h der Abkühlung. Eine gut auszementierte Grube *c* nimmt ihn auf, damit ihn von hier die nebenstehende Pumpe *d* nach oben in das Oxydationshaus drücken kann. Aus der Röhre ergießt sich nun der Firnis in den Ölzuleitungstrog *e*, welcher ihn auf die beiden Rieselwagen *f* gleichmäßig verteilt. Längs durch das ganze Haus erstrecken sich oben parallel zu einander je 2 Eisenträger *k*, welche die Laufstege *o* tragen. Von diesen Eisengerüsten hängen in Abständen von etwa je 5 *cm* gegen 2 *m* breite Baumwolltücher in einer Anzahl von mehreren Hunderten hintereinander an eisernen Querstangen *p* 6–7 *m* lang herab, um unten durch ähnliche Stangen, die durch ein Gitterwerk gesteckt werden, stramm angespannt zu werden. Außerdem laufen auf den soeben erwähnten Eisenträgern *k* je 2 Räderpaare der 14 *m* langen Rieselwagen *f*. Die letzteren können mittels der Ketten *l* und der Winde *i* (Abb. 187) langsam von einer Stirnwand des Hauses zur anderen gefahren werden. Die Bewegung geschieht dabei so langsam, daß sie während einer Minute nur etwa ½ *m* vorwärts kommen. Wenn der Firnis infolge der Tätigkeit der Pumpe *d* in den Längstrog der Rieselwagen strömt, so fließt er von hier durch die an den Enden unterseits befindlichen Öffnungen in die

an den gleichen Stellen befindlichen Quertröge, die hier befestigt sind und sich über die ganze Tücherbreite erstrecken. Durch Überlaufbleche stürzt er von hier in kräftigem Strahl über die ausgespannten Baumwollbahnen. Infolge der Bewegung des Wagens wird nach und nach jedes Tuch des 24 *m* langen Hauses gründlich gebadet und mit einer dünnen Firnisschicht überkleidet, die während der Ruhepause durch Sauerstoffentnahme aus der Luft antrocknet. Das Gebäude ist also, um Sauerstoffverarmung hintanzuhalten, täglich zu lüften. So legt sich eine dünne Linoxynschicht auf die andere, und innerhalb von 4 Monaten wächst die Stärke des festen Öles bis auf 2 *cm* an. Das Übergießen der Nesselgewebe findet täglich 2mal, u. zw. morgens sowie abends, statt. Damit der Trockenprozeß in der Zwischenzeit tatsächlich in gewünschter Schnelligkeit verlaufe und nicht etwa auf eine noch weiche unreife Schicht neues Öl gelange, was ein schmieriges Linoxyn ergabe, wird durch die Heizung *m* eine stets gleichmäßige Wärme von 42° im Haus aufrechterhalten. Andererseits muß bei nur einer täglichen Berieselung, einer Arbeitsweise, die früher viel verbreitet war, die Temperatur niedriger, auf etwa 38°, belassen werden. Der Überschuß des auf die Tücher aufgegossenen gekochten Leinöls rinnt natürlich an ihnen herunter und fließt über den zementierten und stark geneigten Fußboden dem Sammelbehälter *c* zu neuer Verwendung wieder zu. Eigentümlicherweise findet während des Herunterlaufens an den Geweben wahrscheinlich bei dem Öl, welches schon wiederholt den nämlichen Vorgang durchgemacht hat, eine Entmischung statt, dergestalt, daß hauptsächlich die Glyceride antrocknen, deren Fettsäuren stärker ungesättigt sind, während die übrigen, die an Ölsäure, Stearinsäure u. s. w. gekettet sind, sich unten am Boden und in der Grube ansammeln und schließlich, mit oxydiertem Öl vermischt, dort als schleimige Fladen liegen bleiben. Dieses Ablauföl (Scum) ist seiner schlechten trocknenden Eigenschaften wegen bei der Fabrikation eine unangenehme Zugabe, wird aber zusammen mit dem festen Linoxyn weiterverarbeitet. In der Ware wirkt es einem zu schnellen Austrocknen entgegen und erhält die Geschmeidigkeit. Das mit den Jahren sich einstellende Durchtrocknen und Hartwerden des Linoleums wird durch das Ablauföl mindestens stark verlangsamt und gemildert. Das Ablauföl häuft sich in Mengen von 8–10% vom gesamten für die Oxydation in Arbeit genommenen Leinöl an. Ist der Zeitpunkt für die Entleerung des Hauses herangerückt, so lüftet man gründlichst, damit die während der Oxydation entweichenden Gase und Dämpfe, wie Kohlen-, Ameisen-, Essigsäure u. s. w., die mit recht beißendem Geruch den ganzen Raum erfüllen, sich vollständig verlieren und Arbeiter die Laufstege *o* betreten können. Mit einem hakenförmigen Messer, das an einer langen Stange befestigt ist, schneidet dann ein Mann oben dicht unter der tragenden Eisenstange die Linoxynbahnen ab, welche herunterstürzen und unten unter Zwischenstreuen von Kreide aufgerollt und aufs Lager *n* getragen werden. Aus einem Gebäude mit 2 Hängereihen, welches in einem Jahr 3mal gefüllt wird, werden gewöhnlich etwa 90 000–100 000 *kg* Tücher-

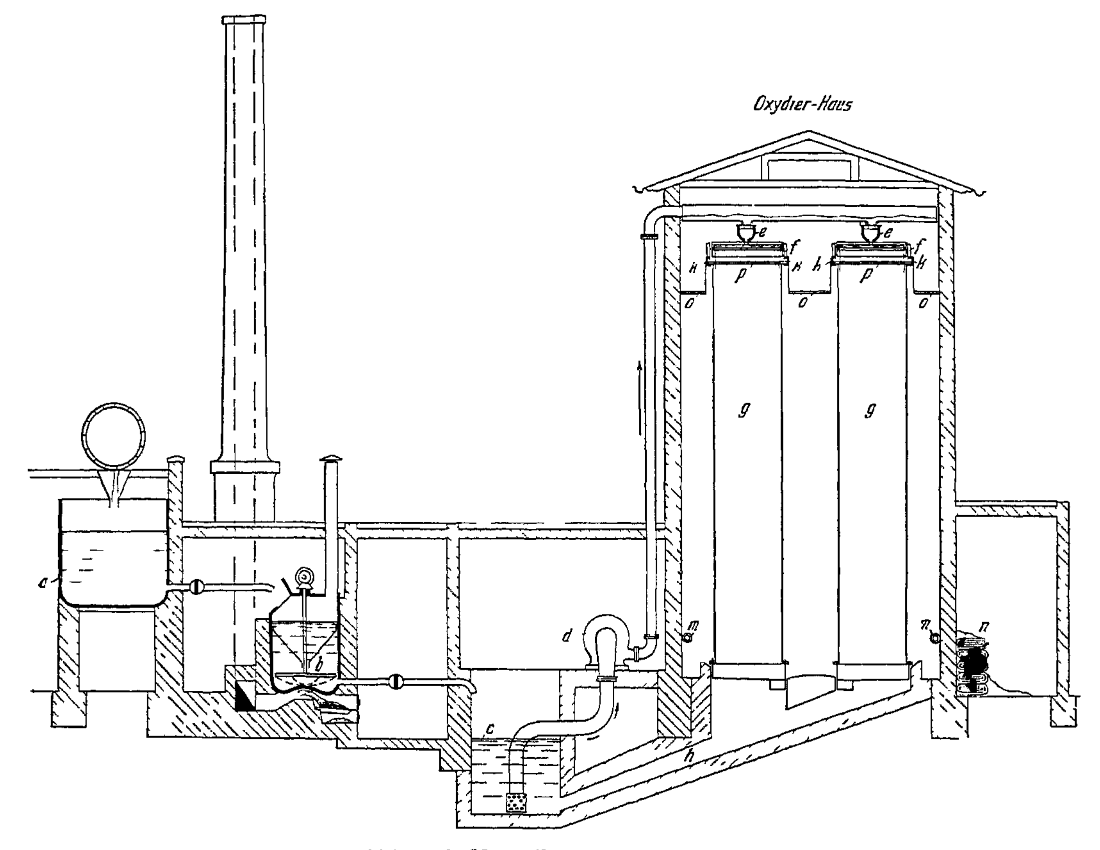


Abb. 186. Herstellung von Linoxyn.

linoxyn geerntet. Trotz ganz gleicher Durchführung des Verfahrens schwanken die Ausbeuten aufeinander folgender Arbeitsperioden häufig beträchtlich. Einmal hat sich mehr Öl angesetzt, dann wieder eine geringere Menge. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Wasserdampfgehalt der Luft zu suchen. Die absolute Feuchtigkeit ist im Sommer größer als im Winter. Feuchte Luft wirkt aber hemmend auf den Oxydationsprozeß.

Das Linoxyn ist eine rotbraune, kaum klebende, hochelastische Masse von etwa 1,07 *spez. Gew.* Die Lösungskraft der gebräuchlichen Lösungsmittel für das oxydierte Leinöl ist recht gering; dagegen zerstören es Laugen mit Leichtigkeit. Weil sie ebenso das fertige Linoleum angreifen, sind sie durchaus davon fernzuhalten. Eine Reinigung mit Sodawasser ist daher streng zu vermeiden.

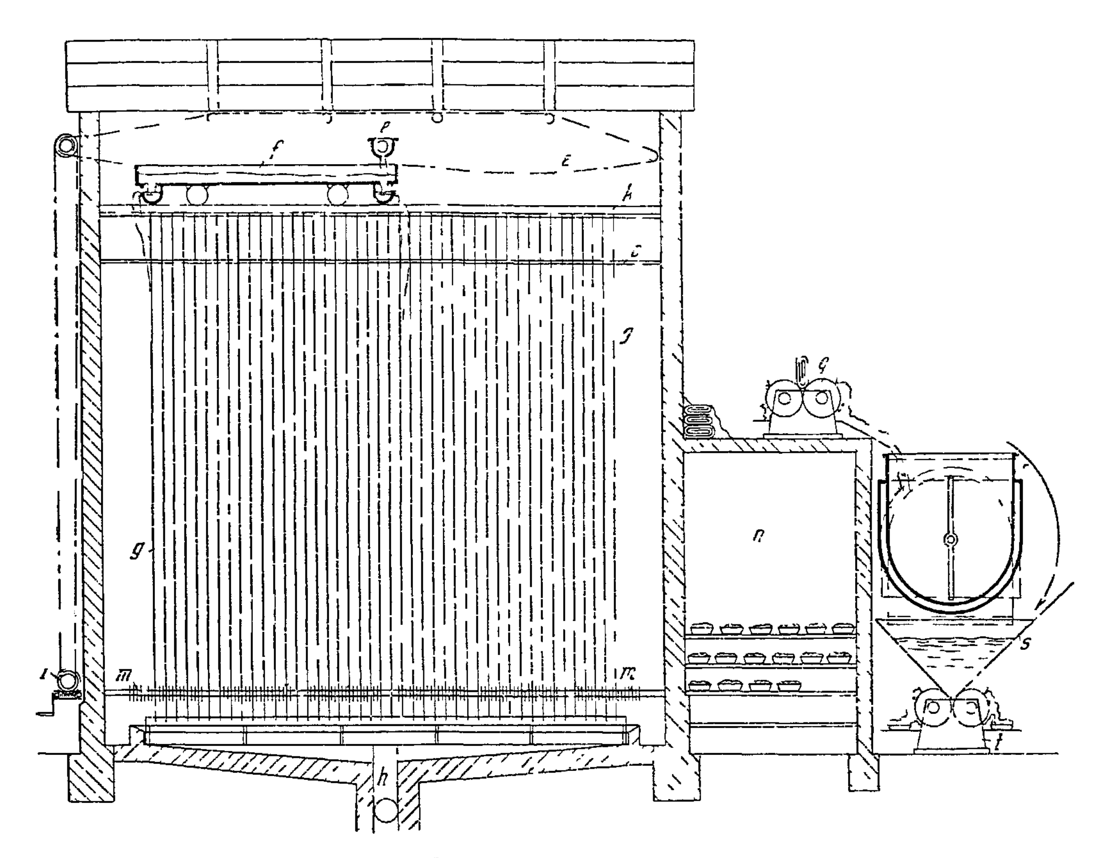


Abb. 187. Herstellung von Linoleumzement.

So schön das Tücherlinoxyn ist, so langwierig und zeitraubend ist unzweifelhaft seine Herstellung. Man war deshalb von Anfang an bestrebt, einen Weg zu finden, der schneller zum Ziel führe. Sämtliche zu diesem Zweck ersonnenen Verfahren bedienen sich im Grunde genommen gleicher oder doch recht ähnlicher Mittel. Leinöl wird mit Sauerstoffüberträgern, wie Blei-, Mangan- oder Kobaltsalzen, versehen, worauf Luft eingeblasen wird. Eine zwischen 50—120° schwankende Temperatur wird in Anwendung gebracht und ein gewisser Prozentsatz Kreide zugeschlagen, um die Klebrigkeit herabzusetzen. GENTHE hat sogar Quecksilberdampflampen aus Uviolglas in das 80° warme, luftbehandelte Öl eingetaucht, suchte also durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen die Wirkung zu vermehren. Da es sehr schwierig ist, einen dem Tücherlinoxyn gleichen Oxydationsgrad zu erreichen, haben die Schnelloxydationsverfahren bei den Linoleumfabriken nur spärlich Eingang gefunden.

Erheblich größere Bedeutung ist der Arbeitsweise PARNACOTT-TAYLOR beizumessen, obwohl sie unzweifelhaft bloß als eine Abart der soeben besprochenen

Verfahren erscheint. Die Abweichung beruht darin, daß die Temperatur außerordentlich hoch gesteigert wird. Nachdem Leinöl während eines halben Tages mit 2% Bleioxyd in einem Kessel mit Rührwerk bis auf 200° erhitzt worden ist, läßt man es in 1500 *l* fassende Fertigkocher fließen, geht auf 280° und bläst andauernd einen kräftigen Luftstrom ein. Das Durchrühren geschieht, um Anbrennen zu verhüten, der stattfindenden Zähflüssigkeit wegen mit einer großen eisernen Schöpfkelle von Hand. Nach Verlauf von etwa 10 Stunden dürfte die Behandlung zum gewünschten Ziel geführt haben. Der Kessel wird sofort mittels eines Flaschenzugs vom Feuer abgehoben und sein Inhalt in große, ziemlich flache Eisenkästen behufs schneller Abkühlung gestürzt. Das so erhaltene Schwarzöl ist im Gegensatz zum Tücherlinoxyn sehr dunkel, weich und klebrig, aber auch kautschukartig elastisch. Leider riecht es ziemlich brandig. Andere Verfahren (*D. R. P.* 201 966, 369 194) haben sich nicht durchsetzen können.

Bei dem gewöhnlich niedrigen Preise des Leinöls kommen die anderen teuren Öle als Ersatz wenig in Betracht; doch soll erwähnt werden, daß Parakautschukbaumsamenöl, Perillaöl, Nigeröl, Sojabohnenöl, Traubenkernöl, Maisöl, Hanföl und Sonnenblumenöl ganz oder teilweise an die Stelle des Leinöls treten könnten. Chinesisches Holzöl ist für sich allein nach dem Gelatinieren wenig brauchbar, da es harte Ware liefert; vermengt mit anderen Ölen ergibt es ein wesentlich besseres Resultat

b) Herstellung von Linoleumzement. Während das Schwarzöl, so wie es erzeugt wurde, zur Linoleumfabrikation verwendet werden kann, muß man die übrigen Linoxynsorten mit Kolophonium und Kaurikopal zusammenschmelzen, da sonst eine Bindung der für den Linoleumstoff benutzten trockenen Materialien, als da sind Korkmehl, Holzmehl und Farberden, nicht möglich wäre. Das Schmelzprodukt führt dann gemäß diesen Eigenschaften den Namen Linoleumzement.

Seine Herstellung (Abb. 187) vollzieht sich in einer doppelwandigen, mit Dampf von 5—8 *Atm.* beheizten Pfanne, die, wie die Abb. 188 zeigt, mit einem eigenartigen, aber sehr wirkungsvollen Rührwerk ausgerüstet ist. In etwa halber Höhe durchsetzt eine waagrechte Achse das Kochgetaß. Sie tragt einen Kreisring, dessen Durchmesser sie bildet und der sich mit ganz wenig Spielraum zwischen den Kesselwandungen dreht. Zehn Stück sehnenartige, aber parallel miteinander angeordnete Streben bringen die nötige Versteifung des Ringes mit der Achse hervor. Das Rührwerk ist entweder aus Guß- oder Schmiedeeisen. Letzterer Ausführung ist der Vorzug zu geben.

Das Tücherlinoxyn wird dem Lager *n* (Abb. 186) entnommen und zwischen den Walzen eines kräftigen Walzwerks *q* (Abb. 187) zermalmt. Es gelangt dadurch in einen lockeren wollartigen Zustand und wird darauf in den Zementkochkessel *r*, in den man bereits vorher eine entsprechende Menge an geschmolzenem Kolophonium eingefüllt hatte, hineingeschüttet. Das notwendige Gewicht an zu Staub auf einer Kugelmühle gemahlenem Kaurikopal folgt nach. Durch die Einwirkung der Hitze und die Tätigkeit des starken Rührwerks tritt eine gründliche Durchweichung oder Durchschmelzung des Gemenges ein, die nach Ablauf von etwa einer Stunde infolge Gerinnens der Schmelze beendigt ist. Die Kochdauer verlängert sich bedeutend, wenn das Tücherlinoxyn fortgelassen und gegen Schnelloxydationsöl ausgewechselt wird. Sie kann in solchem Fall bis auf 5h steigen. Der Zementkocher wird jetzt so umgekippt, daß sein dickflüssiger Inhalt in den Blechtrichter *s* eines dabeistehenden Walzwerks *t* gleitet. Der Umdrehungssinn der Walzen ist nach innen gerichtet, und ihrer Entfernung voneinander entsprechend bleibt an ihnen Linoleumzement hängen, welcher von einem Abstreichmesser abgeschabt und von einem Arbeiter sogleich in Blechkästen, die mit nasser Kreide ausgestrichen sind, geworfen wird. Der Kasten steht auf einer Waage, damit sein Inhalt auf 20 *kg* abgestimmt werden kann. Man läßt den Zement abkühlen und erstarren, entfernt die Kuchen aus den Kästen und gönnt ihnen eine Ruhezeit von mindestens 6 Wochen. Frisch ist der Zement nämlich schlecht zu verwenden, da er geringen Zusammenhalt aufweist und schmiert. Durch das längere Ablagern erlangt er edlere Eigenschaften; er wird nervig, zähe und viel elastischer. Er macht also einen Reifungsprozeß durch, der darin besteht, daß sich während der Ruhezeit der Kaurikopal und ein Teil des Kolophoniums aus dem Harz-Öl-Gemenge wieder abscheiden. Das Verhältnis der Bestandteile des Zements zueinander ist je nach dem Verwendungszweck wechselnd. Beim Inlaid und Granit muß die Linoxynmenge in bezug auf die Harze mehr vorwiegen als beim einfarbigen Linoleum. Der nebenstehende Ansatz zeitigt immer vorzügliche Ergebnisse: 800 *kg* Linoxyn, 150 *kg* Kolophonium, 50 *kg* Kaurikopal. Vom Kaurikopal dienen mindere Sorten zur Linoleumfabrikation.

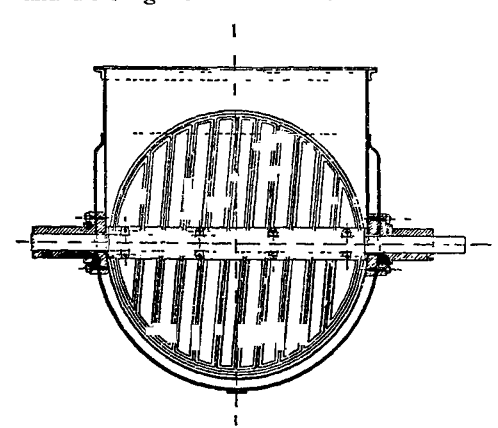


Abb. 188. Kocher für Linoleumzement.

c) Herstellung der Linoleumdeckmasse. Das Zusammenmischen des Zements mit dem Korkmehl, Holzmehl und den Farbkörpern ist eine Arbeit, von deren sorgfältiger Ausführung die Güte des erzeugten Linoleums in allerhöchstem Grade abhängig ist. Die Verteilung zwischen dem Linoxynzement und den trockenen Stoffen muß so weitgehend sein, wie das irgend erreichbar ist.

Für den Mischprozeß ist eine sehr brauchbare Maschine ersonnen worden, nämlich der Wurstmacher. Er ist nach den gleichen Leitlinien gebaut wie die (s. Bd. VI, 748, Abb. 279) Fleischmaschinen, stellt einen doppelwandigen Zylinder dar, der dicht neben der einen Stirnwand, die geschlossen ist, eine den Mantel oben durchbrechende und mit einem Trichter ausgestattete Einwurfsöffnung besitzt. Als zweite entgegengesetzte Stirnfläche ist eine mit kreisförmigen Löchern ausgesparte Platte angeschraubt. Der Zylinder wird längs von einer Achse durchsetzt, auf welcher 3armige Messer vom Durchmesser 312 *mm* dergestalt, wie man sie in der Abb. 189 bei *d* und *e* sehen kann, aufgereiht sind. Die Messerscheiben sind immer nach der gleichen Richtung hin mit ihren Schneiden um etwa 8° verschoben, so daß sie eine 3gängige Schnecke mit etwa einem Umgang bilden. Außerdem wird jede Messerscheibe durch einen Zwischenring von der nächstfolgenden getrennt, so daß sie nicht eng aneinanderschließen, sondern genugend Luft zwischeneinander lassen, um den auf beiden Seiten des gegen 1,30 *m* langen und aufklappbaren Mantels angeordneten kleinen Abstreichmessern kammartig den Durchtritt zu gestatten. Am Ende der Messerreihe ist ein kräftiger Auswerfer aufgesteckt, der die gemischte Masse durch die Lochplatte drückt. Wird Linoleumstoff in den Trichter des Wurstmachers eingeworfen, so wird er einmal infolge der schneckenartigen Befestigung der Messerscheiben nach der Auswurfsöffnung hin befordert, gleichzeitig findet aber ein intensives Durchkneten statt, welches durch die dem Zylindermantel zugeführte Dampfwarme bestens erleichtert wird. Beim Verlassen der Endplatte bilden sich Wurste, die von auf der Achse kreisend angebrachten Messern abgeschnitten werden. Der Wurstmacher weicht also, abgesehen von seinem zweckmaßigeren und auf den Großbetrieb mehr zugeschnittenen Bau, wenig von der Einrichtung und Arbeitsweise einer Fleischmaschine ab. Betrachtet man den Gang des Mischprozesses, so sieht man laut Abb. 189 im vierten Stockwerk eine eiserne Trommel *a* mit einem stabformigen Rührwerk. Hierhinein werden das Korkmehl oder Holzmehl und die Farben geschüttet. Eine Abteilung tiefer steht ein kräftiges Dreiwalzwerk *b*, zwischen dessen vorderste 2 Walzen ein Arbeiter einen angewärmten Zementkuchen legt, um gleichzeitig ein Glockenzeichen nach oben zu geben, damit die unter dem Vormischer *a* befindliche Klappe geöffnet werde und das darin liegende Gemenge zwischen die nebeneinander ruhenden Walzen laufe, wo es mit dem bereits zerquetschten Zement zu einer Masse vereinigt wird und in die darunter arbeitende Maschine *c* fallt. Letztere enthält in einem geheizten Zylinder besonders starke Knetflügel. Nach dem Durchgang durch den eben erwahnten Mischer wandert der Linoleumstoff durch den ersten Wurstmacher *d*, weiter durch den zweiten *e* und endlich durch einen dritten, in der Abbildung nicht vermerkten und gelangt zum Zweiwalzwerk mit Kratzer *f*. Da bei

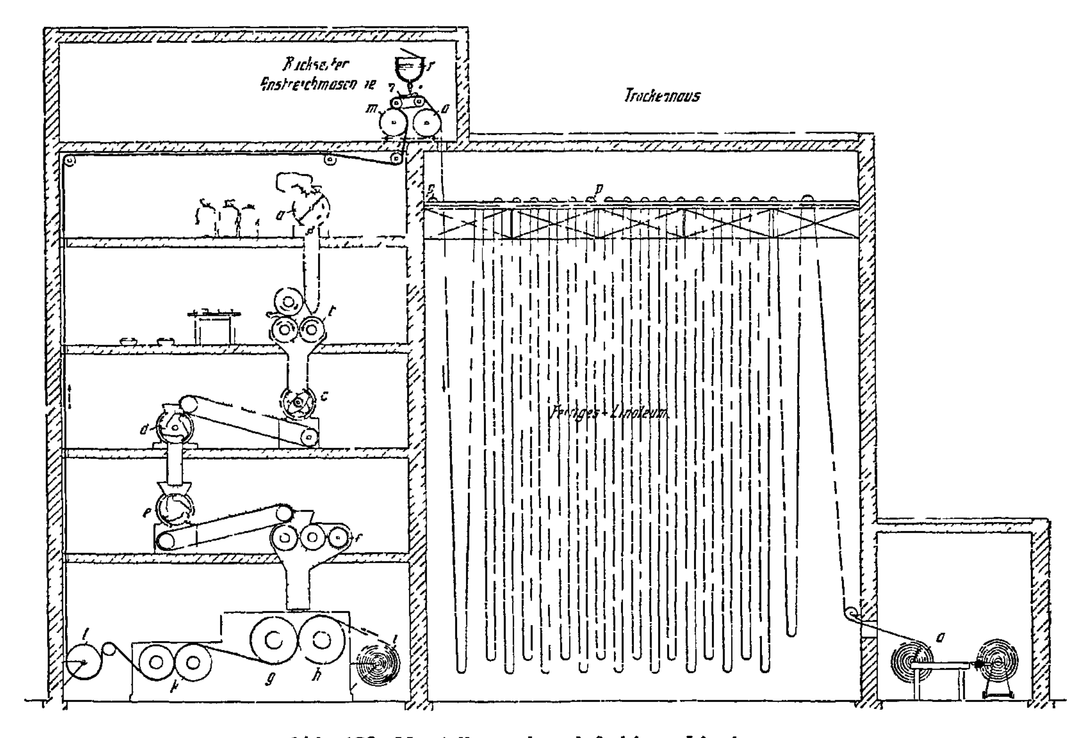


Abb. 189 Herstellung des einfarbigen Linoleums.

diesem die hintere Walze zum Unterschied von der vorderen, heißen, kalt gehalten wird, bleibt die Linoleummasse daran mantelförmig haften und wird von der mit äußerster Schnelligkeit umlaufenden Stachelwalze fein gekörnt abgekratzt. Linoleum wird etwa wie folgt zusammengemischt:

Einfarbige Ware	Inlaidware	Granitware	Schwarzölware
25 *kg* Korkmehl	25 *kg* Holzmehl	25 *kg* Holzmehl	25 *kg* Korkmehl
20 „ Zement	23–25 „ Zement	20 „ Zement	15 „ Schwarzöl
10 „ Ocker	8–15 „ Farben	8–12 „ Farben	3,5 „ Ocker

Die Linoleummasse ist sehr empfindlich gegen Oxyde des Zinks, Magnesiums, Calciums und Bariums, welche sich nämlich mit den Harz- und Fettsäuren des Zements verbinden und dadurch ein Hartwerden verursachen. Farben, die vorstehende Oxyde enthalten, sind auszuschließen. Dies gilt namentlich vom Zinkweiß; doch auch zinkoxydhaltige Lithopone kann recht üble Zufälle namentlich beim Inlaid hervorrufen. Die Abfälle vom Linoleum entkleidet man ihres Juteleinens und zermalmt sie auf einem geriffelten Walzwerk. Sie werden in bestimmten Mengen aufs neue der Masse für einfarbiges Linoleum einverleibt.

d) Herstellung des Linoleums. Diese erfolgt durch Aufwalzen des Linoleumstoffes auf die Jute.

Der gekörnte Linoleumstoff muß so heiß wie möglich zwischen die Preßwalzen *g* und *h* des Kalanders befördert werden, damit die Ware eine hochglänzende Oberfläche erhalte. Von dem Juteballen *i* wickelt sich das wenig über 2 *m* breite Grundgewebe ab und legt sich auf die gekühlte und leicht geriffelte Kalanderwalze *h* von 915 *mm* Durchmesser. Durch den hohen Druck der auf 110° geheizten spiegelglatten Walze *g* wird die im Walzenmund befindliche granulierte Linoleummasse in einer der Einstellung entsprechenden Stärke, die zwischen 1,8 und 10 *mm* schwankt, auf die Jute aufgewalzt. Der Linoleumstoff wird dabei nicht allein auf das Gewebe aufgedrückt, sondern, weil die Umdrehungsgeschwindigkeit der Preßwalze *g* etwas größer ist als die der andern *h*, auch in der Laufrichtung gestreckt und innig verschweißt, wodurch ein vorzüglicher Zusammenhang erzielt wird. Die starke Wärme bringt an der Oberfläche das Fett fast zum Schmelzen und schafft so eine schützende Walzhaut, die besonders widerstandsfähig ist. Die entstandene Linoleumbahn durchschreitet darauf das mäßig erwärmte kleinere Walzenpaar *k*, welches eine weitere Glättung bewirken soll, und bewegt sich weiter über die große, glatte, kupferne Kühltrommel *l*, gegen deren durch Wasserkühlung kalt gehaltene Mantelfläche sie sich mit ihrer Gesichtsseite legt, um diese zum Erstarren zu bringen und damit weniger weich und verletzlich zu machen. Schließlich steigt die Ware senkrecht aufwärts, wird durch die Rückseitenanstreichmaschine gezogen und endlich ins Trockenhaus gehängt, wo sie bei 45° Wärme 4 Wochen lang verweilt. Die Rückseitenfärbemaschine besteht aus 2 kleinen Walzen *n*, über welche ein endloses Gummituch gespannt ist. Die Linoleumbahn wird von den beiden Zugwalzen *m* und *o* unter dem auf das Gummituch niedergesenkten Abstreichmesser durchgezogen, wobei der Überschuß der aus dem Trog *r* durch 2 Hähne ausfließenden roten Ölfarbe abgekratzt wird. Die rote Rückseitenfarbe rührt man in einem erhitzten Kessel nach etwa folgender Vorschrift zusammen: 450 *kg* Manganleinölfirnis, 50 *kg* Kolophonium, 1000 *kg* Kreide, 100 *kg* Oxydrot.

Längs durch das Trockenhaus laufen je 2 Trageisen parallel zueinander im Abstande von etwa 2,25 *m*. Darauf ruhen quer dazu Halbrollen *p* aus Holz oder Eisenblech, welche das niedergleitende Linoleum auffangen und in 15 *m* lange Falten legen. In einer Reihe ist Raum für 500 Falten hintereinander. Ist eine Halbrolle mit Ware behängt, so fassen sie 2 Arbeiter und schieben sie von der Einlaufseite rückwärts dem Auswickelraum zu. Während des Trocknens, das, wie bemerkt sei, ebenfalls von der Luftfeuchtigkeit ungünstig beeinflußt wird, oxydiert das in der Ware verteilte Öl weiter, wodurch diese erst einen richtigen Zusammenhang erhält und gebrauchsfähig wird. Am auffälligsten zeigt sich der Vorgang bei der Schwarzölware, da diese nach dem Verlassen des Kalanders recht brüchig und verletzlich ist, weshalb sie vor leichten Knickungen und scharfen Biegungen sehr behütet werden muß. Hinterher läßt sie sich fast um den Finger wickeln, so vorteilhafte Eigenschaften hat sie durch die Fertigoxydation erlangt Nach gutem Durchtrocknen wird das fertige Linoleum aus dem Trockenhause genommen und zu Rollen *q* aufgewickelt. Das Linoleum wird zur Durchsicht auf Fehler auf breite Tische von 35 *m* Länge aufgelegt, an den Kanten genau gerade geschnitten und verpackt. In Rollen von 30 *m* gelangt es aufs Lager und ist verkaufsbereit. Die dünneren einfarbigen Linoleumsorten werden häufig mit vielfarbigen Mustern bedruckt. Bei Teppichen und Vorlegern wird die Arbeit von Hand ausgeführt, bei Stückware und Läufern benutzt man Flachdruck- oder Rotationsmaschinen.

Schon frühzeitig wurden Nachahmungen von Granitgesteinen auf den Markt gebracht. Um diesen beliebten Effekt zu erhalten, trägt man Gemenge von gekörntem Linoleumstoff aus 2 oder mehr Farbtönen auf ein über einen kleinen Tisch wanderndes Jutegewebe auf, läßt eine Abgleichung der Schicht auf genau gleichmäßige Höhe durch quer zur Laufrichtung der Ware hin- und herschwingende Abstreichmesser eintreten und geht durch einen Kalander, dessen Walzen ohne Friktion arbeiten. Schüttet man dagegen das Stoffgemenge in den Walzenmund des gewöhnlichen Kalanders für einfarbige Ware, so werden die verschiedenfarbigen einzelnen Masse-

teilchen zu längeren Streifen ausgezogen, und ein grob gemasertes Linoleum ist entstanden.

Da sich der Ölfarbenaufdruck bei sehr starkem Begehen abnutzt, suchte man Linoleum mit bis auf das Grundgewebe durchgehenden Mustern, das **Inlaid**, herzustellen. Das Problem ist in mannigfacher Weise gelöst worden. Hier seien nur die in Deutschland verbreitetsten Systeme kurz erwähnt.

Beim **Schablonenverfahren** bewegt sich über einen 15 *m* langen Tisch ein endloses Transportband absatzweise, auf dem das sich von einem Ballen abrollende Jutegewebe ruht, während auf einem Anheberahmen aufliegend die Schablonen in richtigen Abständen hintereinander darüber gelagert sind. Die Schablonen sind große Zinkbleche, die nur dort eine Durchbrechung haben, wo es das Muster verlangt. Hat man z. B. ein solches, das aus einem weißen Grunde besteht, in den rote Kreise und blaue Sterne eingelassen sind, so hat die erste Schablone kreisrunde Öffnungen, die zweite nur solche der Sterne. Die dritte hat allein die Stellen verdeckt, wo sich die Kreise und Sterne befinden, läßt aber die ganze übrige Fläche frei. Wird fein granulierter Linoleumstoff auf die erste Schablone geschafft und mit einem Streichblech darauf hin- und hergestrichen, dann fällt er durch die Öffnungen und bildet auf der Jute rote Kreise von einigen *mm* Höhe. Die Schablonen werden mit dem Rahmen hochgehoben, damit das Gewebe mit dem Linoleumauftrag um Musterbreite, u. zw. mindestens um 1 *m*, vorwärtsschreiten kann, und dann wieder herabgesenkt, um abermals rote Masse aufbringen zu können. So geht das abwechselnd fort. Selbstredend findet der gleiche Vorgang bei den übrigen Schablonen statt. Durch die zweite entstehen aus blauem Stoff blaue Sterne, die sich zwischen die roten Kreise lagern, und mit der dritten wird die ganze noch freie Fläche mit weißer Masse bedeckt. Eine kräftige geheizte hydraulische Presse, durch die das Gewebe mit dem lockeren Auftrag geleitet wird, besorgt durch Druck von 80 *kg* auf 1 cm^2 das Zusammenschließen der Linoleumteilchen zu einer zusammenhängenden Bahn. Weiteres 2maliges Anpressen der Linoleumoberseite gegen eine heiße, mit Paraffin eingeriebene Hochglanzstahlplatte erzeugt auf ihr Glätte und Glanz, worauf die Ware an das Trockenhaus abgeliefert werden kann.

Als weitere Methode der Inlaidherstellung soll die allerälteste und einfachste besprochen werden, die zwar in Deutschland wenig Fuß gefaßt hat, aber desto verbreiteter in England und Amerika ist. Man nimmt einfarbige Linoleumplatten und stanzt Figuren daraus aus, die nun auf Jutegewebe zu Mustern zusammengesetzt und durch hohen Druck einer hydraulischen Flachpresse zu einer Bahn mit einer ebenen und glatten Fläche zusammengeschweißt werden. Sinnvolle Maschinen mit erstaunlicher Leistungsfähigkeit bewirken den Vorgang automatisch.

Der Inlaidlinoleumstoff wird genau so gemischt, wie dies für einfarbiges Linoleum beschrieben wurde. Er muß aber für das Schablonenverfahren noch eine daran anschließende Weiterbehandlung durchmachen, weil die von der Kratzmaschine gelieferte Körnung viel zu grob ist und die damit fabrizierten granitierten Muster roh und plump aussehen. Ein Desintegrator muß daher die groben Teilchen zerschlagen und auf richtige Größe zerkleinern. Nicht fein genug zerteilte Körnchen hält man durch Aussieben fern. Bis zum Verarbeiten ist die Masse in Kühlzellen mit niedriger Temperatur aufzubewahren. Sie klebt dann weniger, ist mehr pulverig, hängt weniger wollartig zusammen, fällt leichter durch die Schablonenöffnungen, namentlich, falls diese sehr klein sein sollten, und gibt schärfere Figurenumrisse. Letzteres ist von starkem Einfluß auf die Gefälligkeit und Schönheit des Inlaids.

Linoleum soll nur nach längerem Ablagern auf gänzlich trockenen Fußböden verlegt werden, weil sich sonst Blasen zeigen. Der Unterboden muß vollständig eben, gut zusammenhaltend, nicht weich und abbröckelnd sein. Am zweckmäßigsten klebt man das Linoleum mit Kitten fest. Dazu wird Roggenmehlkleister mit dickem Terpentin oder, was viel ratsamer ist, Kopal-Harzkitt in Anwendung gebracht. Einen solchen, der stets verläßlich ist, erzeugt man durch Schmelzen von Harzen und Zufügen von Spiritus nach dem Ansatz:

275 *kg* Manilakopal, 460 *kg* Kolophonium, 80 *kg* Leinölfirnis, 185 *kg* Spiritus.

1 *kg* des Klebstoffs reicht hin, um 4 m^2 Ware zu befestigen.

Erwähnt sei ferner der Belagstoff für Fußböden, Wände u. s. w., **Prisma**, der aus einem Gemisch von Linoleum und Triolin besteht.

Triolin, das während einiger Zeit im Handel war, bestand aus Nitrocellulose, Füllmaterial (Kork, Sägemehl) und Zusätzen von Weichmachungsmitteln (Trikresylphosphat) (*E. P.* 156 095, 155 778, 156 696, *Chem. Ztrlbl.* **1921**, II, 672, 613, 757). S. auch *Kunststoffe* **16**, 21 ff. – *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 196.

Wirtschaftliches. Von den 7 deutschen Linoleumfabriken wurde 1912 für etwa 36 Million. M. Ware erzeugt, wovon ungefähr $^1/_3$ ans Ausland abgesetzt wurde. Gerade die Ausfuhr erfreute sich von Jahr zu Jahr einer Steigerung. 1910 belief sie sich auf rund 11 Million. M., 1912 auf $12^1/_3$ Million. M.,

um 1913 die Höhe von 13 Million. M. zu erreichen. 1926 sind die deutschen Linoleumfabriken mit Ausnahme einer einzigen in einem Unternehmen „DEUTSCHE LINOLEUM WERKE A.G.“ vereinigt worden. Die deutsche Linoleumproduktion betrug 1926 gegen 70 Million. M. Die starke Steigerung gegen die Vorkriegszeit beruht größtenteils auf der Verteuerung der Rohstoffe und Fertigfabrikate.

Literatur: L. E. ANDES, Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen. 2. Aufl. 1922. — H. FISCHER, Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums. 2. Aufl. 1924. — F. FRITZ, Das Linoleum und seine Fabrikation. 1926. — A. HORST, Linoleum (R. O. HERZOG, Chem. Technologie d. organ. Verbind. 2. Aufl. **1927**). — H. INGLE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **23**, 1197 [1904]. — KAUSCH, *Kunststoffe* **4**, 145, 188, 250 [1914]. — M. DE KEGHEL, ebenda **2**, 131 [1912]. — A. KLAUBER, Die Monographie d. Korkes. 1920, S. 151—205. — O. LANGE, Chem.-techn. Vorschriften Bd. II, 546—558 [1923]. — F. LIMMER, *Ztschr. angew. Chem.* **1907**, 1345. — A. D. LUTTRINGER, La Linoxyne et le Linoléum **1928**. — K. MICKSCH, *Kunststoffe* **6**, 34 [1916]. — J. A. PALMER, India Rubber Journ. **68**, 63 [1924]. — F. W. REID, *Journ. Soc. chem. Ind.* **15**, 75 [1896] — R. SCHERER, Die künstlichen Fußböden und Wandbelage. — R. SCHWARZ, *Kunststoffe* **3**, 7, 26 [1913]. — A. DE WAELE, *Journ. Ind. engin. Chem.* **9**, 6 [1917].

F. Fritz.

Lipatren (BEHRINGWERKE, Marburg), eine Lösung, 7% Yatren und 5% tierische Lipoide enthaltend (Lipatren A), auch Zusatz der Vaccine von Staphylokokken und Streptokokken (Lipatren B). Zur Reiztherapie bei Tuberkulose, bei Magen- und Darmgeschwüren. *Dohrn.*

Lipjodol (*Ciba*). Analog dem Lipojodin verwendbar, aus Mohnöl hergestellte, farblose Öle mit 40% Jod zur subcutanen Injektion an Stelle von Jodalkalien. Auch zur Röntgendiagnostik bei Bronchektasie. *Dohrn.*

Lipoide ist ein Sammelbegriff für eine Klasse fettartiger Verbindungen, die sich alle von einer gemeinsamen hypothetischen Formel ableiten lassen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - R_1 \\ | \\ CH \; - O - R_2 \\ | \\ CH_2 - O - \text{phosphorsaures Cholin (Colamin).} \end{array}$$

Analog wie bei den Fetten können die beiden Fettsäureradikale R_1 R_2 verschieden sein; meistens handelt es sich um je einen Vertreter der gesättigten Reihe (Palmitin-, Stearinsäure u. s. w.) und einen der ungesättigten (Ölsäure, Linol-, Linolensäure u. s. w.). Ist schon hierdurch eine große Verschiedenheit der Lipoide an sich bedingt, so wird die Sachlage noch komplizierter dadurch, daß die mit der Phosphorsäuregruppe verbundenen Basen auch nicht einheitlicher Natur sind. Bis jetzt sind schon Cholin, Colamin und Analoge aufgefunden worden; aber es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß noch weitere Basen vorhanden sind, da die quantitativen Untersuchungen gezeigt haben, daß stets Gemische erhalten werden, deren restlose Trennung noch nicht gelungen ist.

Alle diese verschiedenen Lipoide haben jedoch gemeinsame Eigenschaften, die auf ihrer Fettnatur beruhen. Häufig werden jedoch auch andere Körperklassen zu den Lipoiden gerechnet, die zwar fast stets mit ihnen vergesellschaftet sind, aber in ihren chemischen Eigenschaften wie auch in ihren physikalischen sich streng von diesen unterscheiden, nämlich die Sterine (s. d.). Zwecks einheitlicher Nomenklatur und deutlicher Abtrennung sollten unter Lipoiden nur die fettartigen, voll verseifbaren, Glycerin, Fettsäure und P im Molekül enthaltenden Produkte verstanden werden. Die Nomenklatur ist überhaupt hier nicht einheitlich. Es werden für die gleiche Körperklasse auch Bezeichnungen, wie Phosphatide, Lipine, Lipide u. s. w. gebraucht. Alle diese Bezeichnungen umfassen die gleiche Gruppe.

Zuerst wurden Lipoide im Eigelb aufgefunden durch GOBLEY (*Jahrber. Chem.* **1847/48**, 857; **1850**, 557; **1851**, 589, 598); vom Eigelb (Λέκιθος) leitet sich auch der gebräuchliche Name des ersten einheitlichen Vertreters, des Lecithins, ab. Später fand man Lipoide in fast allen lebenden Zellen, ganz gleich, ob es sich um tierische oder pflanzliche handelt.

Die Konstitution der Lipoide wurde schon frühzeitig aus den bei der Verseifung auftretenden Spaltprodukten klargestellt. Eingehende Aufklärung brachten

jedoch erst die Arbeiten von Ulpiani (*Gazz. chim. Ital.* **31**, 47 [1901]) und Willstätter und Lüdecke (*B.* **37**, 3753 [1904]), die nachwiesen, daß die leicht abspaltbare Glycerinphosphorsäure optisch aktiv war. Hiernach blieb von den beiden theoretischen Möglichkeiten des Aufbaues nur das obige Schema übrig.

Später konnten dann Grün und Limpächer (*B.* **59**, 1350 [1926]; **60**, 147, 151, 266 [1927]; Schicht, *E. P.* 222 463 [1925]) auch den praktischen Nachweis für diese Formel erbringen, da es ihnen gelang, Lipoide aus den Grundstoffen zu synthetisieren. Hiernach wissen wir heute in großen Umrissen den Bau der Lipoide, es fehlt uns jedoch noch jedes Merkmal für den feineren inneren Aufbau, da Grün nur ein „künstliches" Lipoid mit gesättigten Fettsäuren darstellen konnte, wie es in der Natur selbst niemals bisher aufgefunden wurde. Trotzdem ist diese Synthese äußerst wertvoll, da bei der Hydrierung der Lipoide in ähnlicher Weise wie bei den Fetten „Härtungen" eintreten. Derartige gehärtete Lipoide stimmen aber im Aussehen, chemischen und physikalischen Verhalten sehr weitgehend mit dem synthetischen überein (*Riedel, D. R. P.* 256 998 [1913]; 279 200 [1914]; 389 298 [1924]; 389 299 [1924]).

Alle Lipoide unterscheiden sich durch einige besonders charakteristische Eigenschaften von den gewöhnlichen Fetten. Besonders augenfällig ist die Quellbarkeit in Wasser. Während sonst Fette stets ohne weiteres sich auf dem Wasser abscheiden, abrahmen, bilden die Lipoide kolloidale Emulsionen, die auch nach sehr langen Zeiträumen keinerlei Veränderung zeigen. Dank dieser Eigenschaft können die Lipoide ihrerseits zur Herstellung von wässerigen Fettemulsionen dienen. Es ist anzunehmen, daß auch in den Zellen den Lipoiden neben anderen noch unbekannten Eigenschaften eine emulgierende Wirkung zukommt. In den meisten organischen Fettlösungsmitteln sind auch die Lipoide leicht löslich; eine Ausnahme machen jedoch Aceton und Essigester; mit diesen beiden Solvenzien können besonders in der Kälte alle Lipoide zum Ausfällen gebracht werden. Hiermit hat man auch die Möglichkeit, eine Trennung von den Fetten herbeizuführen. Durch wiederholtes Lösen in Äther und Umfällen mit Aceton kann man die Lipoide sehr leicht in reinem Zustande erhalten. Jedoch muß man hierbei beachten, daß sie, je reiner sie sind, desto leichter Zersetzungen ausgesetzt sind. Die meisten als „purissimum" bezeichneten Lecithine des Handels sind schon weitgehend verändert. Am besten halten sich die Lipoide, wenn sie in ihrem natürlichen Zustande, d. h. möglichst mit „arteigenem" Fett zusammen, aufbewahrt werden; im Bedarfsfalle kann man sie jederzeit, falls notwendig, reinigen und umkrystallisieren.

Gegenüber Äthyl- und Methylalkohol bestehen zwischen pflanzlichen und vielen tierischen Lipoiden einige Unterschiede. Die Eigelblipoide, die hauptsächlich dem Typ „Cholin" angehören, sind in beiden Alkoholen besonders leicht löslich, schon in der Kälte. Die pflanzlichen Lipoide, die einem Mischtypus „Cholin-Colamin" angehören, sind zu etwa 50% darin löslich, während die Gehirnphosphatide, die fast ausschließlich aus Lipoiden mit „Colamin" im Molekül bestehen, so gut wie unlöslich in Alkohol sind. An Hand dieser Eigenschaft kann man auch schon häufig auf den Charakter eines Lipoids schließen. Eine noch bessere Grundlage hierfür bietet in vielen Fällen der äußere Zustand. Ein Lipoid mit viel Cholin ist stets weich, salbenartig, manchmal von Wachskonsistenz, in der Wärme bei 40–50° schmelzend, die Colaminprodukte dagegen sind fast harte, bröcklige Massen, die oft zu feinen Pulvern zerrieben werden können. In der Hitze zeigen sie kein Erweichen. Eine sehr genaue und scharfe Unterscheidung, ob man es mit einem tierischen oder pflanzlichen Phosphatid zu tun hat, bietet die Serumreaktion.

Vorkommen. Am verbreitetsten sind die Lipoide im Tierreich, wo man in den Eiern, Gehirn, Rückenmark u. s. w. oft sehr beträchtliche Anhäufungen findet. Eigelb enthält im frischen Zustande durchschnittlich 10%, Gehirn 5–6%,

wobei aber zu beachten ist, daß letzteres Organ zu etwa 80% aus Wasser besteht. In den Pflanzen finden wir nur selten Lipoiddepots; am häufigsten sind diese noch in den Samen der Hülsenfrüchte anzutreffen. Lupinen enthalten etwa 2%, ebenso Sojabohnen, während unsere Getreidearten nur sehr arm an Lipoiden sind.

Darstellung. Für die tierischen Lipoide sei dasjenige aus Eigelb als Typ gegeben: Am besten geht man vom Trockeneigelb des Handels aus. Will man jedoch ganz unzersetztes Lecithin haben, wird man besser frisches Hühnereigelb, ohne jede Vortrocknung verwenden. Man extrahiert das Eigelb so lange mit kaltem Essigäther, um das Fett zu entfernen, bis dieser farblos abläuft. Dann trocknet man vorsichtig, am besten im Vakuum, und extrahiert den fast farblosen Rückstand mit kaltem oder ev. mäßig warmem Methyl- (ev. auch Äthyl-) Alkohol. Das gesamte Lecithin geht dann leicht in Lösung (*Riedel*, *D. R. P.* 260886 [1913]; FISCHER, *F. P.* 371391 [1907]; derselbe, *F. P.* 390683 [1908]; PHARMAGANS, *E. P.* 285417 [1928]). Nach vorsichtigem Abdampfen des Alkohols, zuletzt möglichst im Vakuum, erhält man ein schon sehr hochprozentiges Lecithin von annähernd 80%. Will man ein ganz reines Produkt haben, so knetet man die wachsartige, hellgelbe Masse bei möglichst niedriger Temperatur (—10°) mit Aceton oder Essigäther durch. Man kann auch so verfahren, daß man das Lecithin in möglichst wenig Äther löst und diese Lösung in einen Überschuß von Aceton oder Essigäther in der Kälte einlaufen läßt. Das ausgeschiedene Lipoid wird dann im Vakuum von den Resten Lösungsmittel befreit. Die Haltbarkeit dieses ganz reinen Präparats ist aber nur sehr beschränkt; vorteilhaft stellt man es jedesmal frisch aus den Rohstoffen vor der Verwendung her (PROMONTA, *D. R. P.* 463531 [1928]; 479353 [1929]).

Pflanzliche Phosphatide lassen sich am einfachsten aus Sojabohnen darstellen, besonders nach dem BOLLMANN-Verfahren (*D. R. P.* 382912 [1923]; *E. P.* 259166; *A. P.* 1464557, 1606052, 1673615 [1928]; s. auch HILDEBRANDT, *D. R. P.* 304889 [1918]; *Riedel*, *D. R. P.* 439387 [1927]). Die zerquetschten Bohnen werden vorteilhaft mit einem Gemisch aus etwa 90 Tl. Benzol und 10 Tl. Alkohol bei mäßiger Temperatur (30—40°) extrahiert. Hierbei gehen neben dem Öl große Mengen Lipoide in Lösung. Um die Trennung zu bewirken — da die Abscheidung aus dem Öl selbst nur sehr langsam quantitativ vonstatten geht —, wird nach dem Verjagen des Lösungsmittels als Ausfällungsmittel hier einfach Wasser angewandt. Durch die große Quellbarkeit der Lipoide mit Wasser reichern sich diese hiermit sofort an, besonders wenn das Wasser in dünnem Strahl unter mäßiger Erwärmung in das Öl eingerührt wird (BOLLMANN). Das ausgeschiedene wässerige Lipoid wird durch Abschleudern vom Ol getrennt und im Hochvakuum vom anhaftenden Wasser und Geschmacksstoffen befreit (*D. R. P.* 480480). Natürlich erhält man so kein absolut fettfreies Produkt; denn es haften dem Lipoid noch nicht unerhebliche Mengen Öl, durchschnittlich etwa 25—35%, an (BOLLMANN, *D. R. P.* 438329 [1926]). Die Haltbarkeit dieses öligen Pflanzenlipoids ist aber ausgezeichnet. Auch hier kann man natürlich in gleicher Weise eine weitere Reinigung vornehmen. Aceton wie Essigäther leisten die gleichen Dienste. Da aber ein gewisser Teil dieses Pflanzenphosphatidgemisches die Colamingruppe enthält, so geht bei weiterer Reinigung die wachsartige Struktur der Lipoide verloren; es hinterbleiben bröcklige, gelbe bis fast weiße Massen. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß die Lipoide, besonders die pflanzlicher Herkunft, sehr energisch andere Stoffe festhalten. So ist es schon lange bekannt, daß man in allen Lipoiden, besonders aber in den pflanzlichen, Zucker (REWALD, *Biochem. Ztschr.* **211**, 199 [1928]) nachweisen kann (C. H. HILDEBRANDT, *D. R. P.* 315941 [1919]).

Der Gehalt einiger wichtiger Naturstoffe an Lipoiden geht aus nachstehender Tabelle hervor.

Phosphatidgehalt tierischer Produkte.

Art des Grundstoffes	Gehalt an Phosphatiden in %	Art des Grundstoffes	Gehalt an Phosphatiden in %
Frischeigelb	8–10	Muskel (Gesamtphosphatide) Hund	1,51–1,43
Trockenei (Konserve)	16–18	Muskel (Gesamtphosphatide) Rind	1,92
Kuhmilch	0,0049–0,058	Niere (Gesamtphosphatide) Hund	1,01–3,22
Hundemilch	0,16–0,18	Niere (Gesamtphosphatide) Rind	2,21
Frauenmilch	0,05–0,058	Herz (Gesamtphosphatide) Hund	2,06–2,59
Gehirn (nur alkohollöslich) Kaninchen	2,96–2,73	„ „ Rind	2,02
Gehirn (Gesamtphosphatide) Hund	5,00–6,15	Lunge (Gesamtphosphatide) Hund	1,48–1,64
Gehirn (Gesamtphosphatide) Rind	6,09	Lunge (Gesamtphosphatide) Rind	1,67
Leber (nur alkohollöslich) Kaninchen	2,27–1,48	Milz (Gesamtphosphatide) Hund	2,04–2,34
Leber (Gesamtphosphatide) Hund	1,65–2,89	„ „ Rind	2,29
Leber (Gesamtphosphatide) Schwein	3,36	Knochenmark (Ätherextrakt) Hund	4,57–5,08
Leber (Gesamtphosphatide) Rind	3,55	Fett (Ätherextrakt) Hund, Hammel, Rind, Schwein, Gans	minimale Spuren
Muskel (nur alkohollöslich) Kaninchen	0,69	Butter (Ätherextrakt)	1,2–1,4

Phosphatidgehalt pflanzlicher Produkte.

Art des Grundstoffes	Gehalt an Phosphatiden in %	Art des Grundstoffes	Gehalt an Phosphatiden in %
Lupinen, gelb, ungeschält[1]	1,64	Roggen	0,57
Lupinen, blau, geschält	2,19	Mais	0,25
Wicke	1,09	Buchweizen	0,53
Erbse	1,05	Lein	0,73
Linse	1,03	Hanf	0,85
Sojabohne	1,64–2,0	Baumwollsamen	0,94
Bohne, weiß	0,81	Ölkuchen	0,20–0,49
Weizen	0,43	Kakaobohnen	0,07–0,25
Gerste	0,47		

[1] BUER, *D. R. P.* 200253 [1908], 210013 [1908], 236605 [1911], 261212 [1913], 291494 [1916].

Die Lipoide geben mit vielen Schwermetallen Verbindungen, so insbesondere mit Cadmiun, Kupfer, Platin u. s. w. (*Ciba, Schweiz. P.* 127256 [1928], 136239 [1930]), Man hat diese Verbindungen auch vielfach benutzt, um daraus reine Lipoide darzustellen, jedoch treten bei den Umfällungen mit H_2S derartige Zersetzungen ein. daß man davon wieder abgekommen ist.

Die qualitativen und quantitativen Bestimmungen stützen sich beide auf den Nachweis bzw. die Wägung des *P*-Gehaltes der Lipoide. Hat man einen Fettkörper, der in den meisten organischen Lösungsmitteln klar löslich ist, und läßt sich darin Phosphor nachweisen, so kann man mit Bestimmtheit annehmen, daß er lipoidhaltig ist. Zur quantitativen Analyse verwendet man den Extrakt, verascht ihn vorsichtig im KJELDAHL-Kolben mit einem Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch, verjagt die überschüssige Säure, fällt mit Ammoniumolybdat in schwachsaurer Lösung, filtriert im GOOCH-Tiegel, nimmt mit $^n/_{10}$-Lauge auf und titriert mit $^n/_{10}$-Säure zurück.

Verwendung. Die Lipoide haben erst in neuerer Zeit ausgedehntere Verwendung gefunden, nachdem es insbesondere durch das BOLLMANN-Verfahren gelungen ist, sehr große Mengen praktisch in kontinuierlichem Betriebe darzustellen (*D. R. P.* 439130 [1927], 474879 1929]). Wir müssen zwei gut getrennte Anwendungsgebiete unterscheiden: einmal solche, die sich auf den biologischen Wert des Lecithins aufbauen, und zweitens jene, die sich der chemischen und physikalischen Besonderheiten dieser Körperklasse bedienen. Ausgehend von der

Vorstellung, daß die Lipoide äußerst lebenswichtige, besser lebensnotwendige Verbindungen sind, hat man frühzeitig den Gedanken aufgegriffen, durch gesteigerte Zufuhr von Lipoiden den kranken oder geschwächten Organismus günstig zu beeinflussen. Die ersten Arbeiten hierüber gehen von russischen und italienischen Forschern aus; auch japanische und deutsche Untersucher zeigten, daß die Zufuhr von Lipoiden gleichzeitig eine Anreicherung von diesen Stoffen in den wichtigsten Organen zur Folge hat. Da diese Versuche jedoch alle mit nur sehr geringen Dosen von Lipoiden ausgeführt wurden, wurde im letzten Jahre an Tieren, die über ein Jahr mit Pflanzenlipoiden gefüttert wurden, gezeigt, daß selbst sehr große Mengen, viele Kilogramm, anstandslos vertragen werden unter beträchtlichen Lipoidanlagerungen im Nervensystem und besonders in allen drüsigen Organen (REWALD, *Biochem. Ztschr.* **198**, 103 [1928], **208**, 179 [1929]). Die Industrie hat schon frühzeitig aus Eigelb sehr lipoidreiche Präparate dargestellt (z. B. Biocitin, FISCHER, *D. R. P.* 223593 [1910], Promonta u. s. w.); auch Malzextrakte (Biomalz) sowie Lebertran (WEISS, *E. P.* 20928 [1912], 418 [1910]) wurden sehr häufig mit Lipoiden versetzt (BOLLMANN, *D. R. P.* 435823 [1926]; MARTIN, *Ö. P.* 67680 [1915], 110850 [1928]; *E. P.* 8589 [1915]). Neuerlich will man auch entgiftende Wirkungen (MUCH) der Lipoide festgestellt haben. Vielfach hat man auch Injektionen mit Präparaten gemacht, die Lipoide als Basis enthalten (CHEM. FABRIK GRÜNAU, *D. R. P.* 470954 [1929]; SALZMANN, *D. R. P.* 241564 [1911]; FISCHER, *D. R. P.* 286061 [1915]; FAHLBERG, LIST & CO., *D. R. P.* 303537 [1918]). Das Anwendungsgebiet der Lipoide für pharmazeutische Zwecke wächst ständig; sowohl tierische wie pflanzliche Produkte werden hierzu verwendet (BERGELL, *D. R. P.* 268103 [1913]; PROMONTA, *D. R. P.* 461004 [1928]; SZÜGS und NEUMANN, *E. P.* 15047 [1914]).

Viel verbreiteter aber ist heute die Verwendung von Lipoiden in Nahrungsmitteln, wo die Lecithine oder Phosphatide neben der physiologischen Wirkung auch eine physikalische ausüben. Früher verwandte man, um der Margarine die Eigenschaft zu verleihen, beim Erhitzen wie Butter zu bräunen, fast ausschließlich Eigelb; heute hat sich das Verhältnis vollkommen umgekehrt, und tierische wie insbesondere pflanzliche Lipoide werden in Mengen von 0,2—0,5% der Margarine zugesetzt (REESER, MARGARINEFABRIK, und C. FRESENIUS, *D. R. P.* 142397 [1903]; MÜLLER, *D. R. P.* 221698 [1910]; *Riedel*, *D. R. P.* 408911 [1925], 474543 [1929], 474269 [1929]; REDDIE, *E. P.* 295884 [1928]). Hiermit erreicht man sofort die gewünschten besonderen Eigenschaften. Ähnlich liegt es auf dem Gebiete der Teigwaren. Gerade für diese ist ein Zusatz von Lecithin bedeutungsvoll, um sie hochwertiger zu machen.

Eine besonders eigenartige Verwendung finden die Lipoide zur Herstellung von Emulsionen. Hierzu lassen sich die Lipoide ganz außerordentlich gut verwenden. Dadurch, daß sie sich in Fetten lösen und mit Wasser emulgieren, können sie als Bindeglied für derartige kolloidale Lösungen dienen. In der Ledertechnik, der Textilindustrie und verwandten Gebieten begegnet man heute schon derartigen Ölen (BOLLMANN & REWALD, *F. P.* 647456 [1928]; C. H. BOEHRINGER, *D. R. P.* 375620 [1923]; REWALD, *E. P.* 306672 [1929]; BERGELL, *D. R. P.* 268103 [1913]; PROMONTA, *D. R. P.* 461004 [1928]; SZÜGS und NEUMANN, *E. P.* 15047 [1914]). Auch zur Verbesserung der Geschmeidigkeit der Gesichtsseifen, Hautcremes, für Salben u. s. w. finden die Lipoide Verwendung. Ähnliche Anwendung finden die Lipoide bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln (BOLLMANN & REWALD, *D. R. P.* 476293 [1929]). Die größere Haftfestigkeit derartiger Produkte, wenn sie Lipoide enthalten, und gleichzeitig die bessere Verteilung der Salze gibt hier den Lipoiden vor anderen Produkten den Vorrang.

Literatur: H. THIERFELDER und E. KLENK, Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide. Berlin 1930. — MCLEAN, Lipins and Lipids, London 1927. — IVAR BANG, Chemie und Biochemie der Lipoide. Wiesbaden 1911. — REWALD, Die Lipoide im Handbuch der Öle und Fette von UBBELOHDE, Bd. I, Leipzig 1929. *Rewald.*

Lipojodin (*Ciba*), Dijodbrassidinsäureäthylester, $C_{21}H_{24}J_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, hergestellt durch Verestern und nachfolgende Jodierung der Brassidinsäure, enthält 41% Jod. Farblose Nadeln, *Schmelzp.* 35—37°, in Wasser unlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln und fetten Ölen. Wird langsam resorbiert, wirkt neuro- und lipotrop, spaltet langsam Jod ab und wird allmählich ausgeschieden. Anwendung an Stelle von Jodkalium, Tabletten. *Dohrn.*

Lipolysin (Dr. G. Henning, Berlin-Tempelhof) ist ein Organpräparat und enthält die Extrakte von Schilddrüse, Hypophyse, Pankreas und Keimdrüse. Als Entfettungsmittel. *Dohrn.*

Liquatsalz (Dr. Reiss, Berlin), als Ersatz für essigsaure Tonerde verwendbares Tonerdepräparat in wässeriger Lösung. Verwendung zur Desinfektion und als Adstringens. *Dohrn.*

Liquitalis (Gehe & Co., Dresden), ein Digitalispräparat, s. Bd. III, 690.

Lithium, *Li*, Atomgewicht 6,94, besteht aus zwei Isotopen, *Li* (7) und *Li* (6). Reines Metall ist silberweiß, läuft aber beim Schneiden durch den Einfluß der Luft an der Oberfläche zunächst bräunlich, nach und nach schwarz an. Die Ordnungszahl (Kernladung) ist 3. *Li* krystallisiert kubisch, es ist der leichteste feste Körper, sein *spez. Gew.* beträgt nur 0,534; es schwimmt somit selbst auf den spezifisch leichtesten Sorten Benzin, daher ist es zwecklos, metallisches *Li* in halb mit Benzin, Petroleum u. s. w. gefüllten Flaschen aufzubewahren. Die Härte liegt bei 0,6 der Mohrschen Skala; *Li* ist somit härter als metallisches *K* und *Na*, wird aber von *Pb*, *Ca*, *Sr* geritzt. *Li* schmilzt bei 180°. Es reduziert jedoch schon unterhalb dieser Temperatur die Kieselsäure des Glases und des Porzellans zu metallischem Silicium unter Bildung von Lithiumsiliciden. Bei höheren Temperaturen sickert es selbst durch gewöhnliches Eisen, wie z. B. Gußeisen, hindurch, wobei es sich mit den Verunreinigungen des Eisens, wie *C*, *Si*, *P* u. s. w., verbindet. Als bestes Material zum Einschmelzen von *Li* hat sich Elektrolyteisen bewährt. *Li* siedet bei 1336 ± 5°.

Dampfdruck von metallischem *Li*

bei	1208°	1220°	1241°	1261°	1284°	1308°	1352°	1353°	T° (abs.)
	17	22	28	35	46	57	92	94	*mm Hg*

Weitere physikalische Daten sind: Schmelzwärme = 32,81 *Cal./g*, Verdampfungswärme = 34,5 *Kcal./g* Atom. Spezifische Wärme bei 0° = 0,7951, mittlere spezifische Wärme zwischen 0° – 157° = 1,3215. Die chemische Konstante *C* = 3,08. Die charakteristischen *Li*-Linien im Spektrum sind 6708 Å (rot) und 6103 Å (orange); der Nachweis des *Li* besonders durch die karmoisinrote Linie ist so empfindlich, daß man in der Bunsenflamme noch okular $1,25 \cdot 10^{-6}$ *mg LiCl* nachzuweisen imstande ist.

Metallisches *Li* ist duktil, läßt sich zu Drähten ausziehen und zu Plättchen auswalzen; diese sind in der Durchsicht blau gefärbt, während der *Li*-Dampf bei höheren Temperaturen rot ist. Für Sammlungen, Schaustücke u. s. w. empfiehlt es sich, *Li* in Stangenform zu gießen und diese unter flüssigem Paraffin an der Drehbank abzudrehen und, ohne das Metall an die Luft zu bringen, in Flaschen zu füllen, die bis an den Stopfen mit flüssigem Paraffin aufgefüllt sind.

Metallisches *Li* ist einer der reaktionsfähigsten, festen Körper; schon bei gewöhnlicher Temperatur nimmt *Li* Stickstoff auf unter Bildung von Li_3N, Lithiumnitrid. Gegen absolut trockenen Sauerstoff ist es verhältnismäßig beständig, bei Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit oxydiert es sich sehr leicht zu Li_2O. Während bei den meisten Metallen eine Oxydschicht die weitere Korrossion mehr oder weniger verhindert, ist beim *Li* gerade das Gegenteil der Fall. *Li* als spezifisch leichtester fester Körper bildet mit O_2 und N_2 das spezifisch schwerere Oxyd und Nitrid. Das meist in Stangenform von etwa 300 *g* in den Handel kommende Metall behält bei der Korrosion seine äußere Form, wird aber gleichzeitig spezifisch schwerer, wodurch es porös wird und den Gasen stets neue Oberfläche zum Angriff bietet. Sind daher die Blechbüchsen nicht sehr sorgfältig verlötet, so genügt die kleinste Öffnung, um in das entstehende Vakuum wieder frische Luft nachströmen

zu lassen. Man erhält steinharte, schwarze Stangen, die nur mit dem Hammer unter Funkensprühen zerschlagen werden können. Die Zusammensetzung schwankt zwischen 25–35% Li_2O und 75–65% Li_3N. Zwischen 500 und 800° verbindet sich *Li* mit Wasserstoff zu *LiH*, einem Analogon zu den Halogenverbindungen. Mit Wasser entwickelt *Li* Wasserstoff, jedoch weniger lebhaft als die übrigen Alkalimetalle; es schwimmt auf dem Wasser, ohne zu schmelzen. Mit NH_3 entsteht $LiNH_2$. CO_2 oxydiert *Li* erst bei höheren Temperaturen; man schmilzt daher metallisches *Li* am besten unter einer Atmosphäre von CO_2 um, wodurch N_2 und die Feuchtigkeit der Luft ferngehalten werden.

Mit den Halogenen reagiert es lebhaft unter starker Lichtentfaltung. Mit den anorganischen Säuren reagiert *Li* heftig, hingegen greift *konz.* H_2SO_4 in der Kälte das Metall nur wenig an.

Mit den meisten Metallen legiert sich *Li* nur in beschränktem Maße, mit Ausnahme von Zinn, Cadmium und Quecksilber; dieses bildet eine Verbindung, *LiHg*, mit dem hohen *Schmelzp.* 609° (im besonderen vgl. die Schmelzdiagramme in „LANDOLT-BÖRNSTEIN“, Physikal.-chem. Tabellen). Chemisch reines Eisen und Nickel werden am wenigsten angegriffen, wohl aber Platin.

Geschichtliches. Lithium wurde im Jahre 1818 von AUGUST ARFVEDSON in dem Mineral Petalit (Eisengrube von Uto in Schweden) entdeckt. 1825 fand BERZELIUS das *Li* auch in den Mineralquellen von Karlsbad, Marienbad und Franzensbad. Metallisches *Li* wurde zuerst von DAVY durch Zersetzung von Li_2O mit der VOLTAschen Säule hergestellt. 1855 gewannen BUNSEN und MATTHIESSEN das Metall durch Elektrolyse von geschmolzenem *LiCl* und gaben die erste ausführliche Beschreibung.

Gewinnung von metallischem *Li*: Wohl kann man durch Erhitzen von *LiOH* mit Magnesium oder aus *LiCl* mit Calcium Lithium abscheiden; die technische Herstellung des Metalles wird jedoch heute ausschließlich durch die kathodische Reduktion der Halogenide vorgenommen, insbesondere durch die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides. Die Anode besteht aus Graphit, die Kathode aus Eisen; man kann mit und ohne Diaphragma arbeiten. Um eine möglichst hohe Stromausbeute zu erzielen, sind folgende Faktoren zu beobachten: das *LiCl* soll möglichst rein sein; insbesondere stören mehrwertige Metalle, wie z. B. *Fe*. Gegenwart von Wasser und sauerstoffhaltigen Säuren ist zu vermeiden. Um den lästigen sog. Anodeneffekt auszuschalten, der durch Metallnebel entstehen kann, ist der *Schmelzp.* des Elektrolyten möglichst tief zu halten. Man geht daher von einem Gemisch gleicher Gewichtsteile *LiCl* und *KCl* aus, das einen *Schmelzp.* von 450° besitzt, während reines *LiCl* erst bei 606° schmitzt. Bei Innehaltung der hier skizzierten Bedingungen sind die Stromausbeuten sehr gut; dafür enthält das technische Produkt aber stets etwa 2–3% *K* und *Na* (vgl. auch GUNTZ, *Ztschr. angew. Chem.* **1898**, 58).

Technische Verwendung: Während metallisches *Li* noch vor wenigen Jahren höchstens bei der organischen Synthese an Stelle von *Na* für bestimmte Zwecke gebraucht wurde, wird es heute in einer Menge von mehreren Tausenden von Kilogrammen in der Metallurgie verwendet. Schon einige Hundertstelprozent *Li* in Aluminium oder Blei u. s. w. verleihen den Metallen eine auf keine andere Weise zu erreichende Härte. So wird heute von der METALLGESELLSCHAFT A. G. FRANKFURT A. M. ein neuer Werkstoff in den Handel gebracht, der hauptsächlich aus Aluminium besteht und durch einen Zusatz von etwa 0,05% *Li* gehärtet ist, daher der Name „Skleron“ (hart). In größtem Maße findet das *Li* Anwendung als Zusatz zu Lagermetallen, insbesondere dem sog. „Bahnmetall“, einer Legierung aus Blei, Alkalimetallen, Lithium und Calcium. Dieses Lagermetall, das von verschiedenen Firmen in Deutschland hergestellt wird, hat weitgehende Verbreitung, besonders auch bei der Deutschen Reichsbahn, gefunden. Zum Reinigen von Metallen, wie Kupfer, Nickel u. s. w., wird heute metallisches Lithium in stetig steigenden Mengen verwendet. Die *Li*-haltigen Legierungen und die Verwendung des Metalles zu den verschiedensten Zwecken sind der METALLGESELLSCHAFT A. G. FRANKFURT A. M. durch deutsche und ausländische Patente weitgehend geschützt (*D. R. P.* 367 597, 451 317, 396 377, 433 370, 363 129, ferner *D. P. a.* M. 107 274, 40 b., M. 107 919, 40 b).

Lithium-Verbindungen.

1. Vorkommen: Lithium gehört zu den in der Natur allgemein verbreiteten Elementen und ist mit 0,003% (oder 0.007%) am Aufbau der Erdrinde beteiligt. Es ist ebenso weit verbreitet wie *K* und *Na*, insbesondere als deren Begleiter in den Urgesteinen. Aber auch in Pflanzen, Kulturböden, pflanzlichen Nahrungsmitteln, besonders in der Asche, ja selbst im menschlichen und tierischen Organismus hat man *Li* durch den einfachen spektroskopischen Nachweis festgestellt; manche Tabakasche enthält z. B. 0,44% *Li*. Die meisten Mineralwässer, Salinen, Grubenwässer u. s. w. sind *Li*-haltig. Als *Li*-reichste Wässer sind bekannt: Salzschlirf, Bonifaciusbrunnen, mit 311,6 *mg* $LiCl$ in 1000 *g* Wasser, ferner Redheugh-Grube (Durham) mit 358 *mg* $LiCl$ und ein Mineralwasser aus Los Banctos (Chile) mit 382 *mg* $LiCl$. Der Größenordnung nach etwa den zehnten Teil an *Li* enthalten die meisten deutschen Mineralquellen, wie z. B. Kreuznach, Baden-Baden, Elster, Dürkheim, Homburg v. d. H., Selters, Wiesbaden u. s. w. In jüngster Zeit sollen die Schlammwässer von Salsomaggiore (Italien) nach der Abscheidung von Paraffin und Gewinnung des Jods auch auf Lithiumsalze verarbeitet werden. *Li* kommt, allerdings stets nur in verhältnismäßig geringen Mengen, in einer ganzen Reihe von Mineralien vor, u. zw. entweder in Form von Silicaten oder von Phosphaten. Die wichtigsten Silicate sind: Spodumen (Triphan), $LiAl(SiO_3)_2$, mit 2,9–7,6% *Li*, ferner die Glimmerarten, Lepidolith, $Si_3O_9Al_2(Li, K)_2\ (F, OH)_2$, mit 1,43–6,16% Li_2O, Zinnwaldit (Eisenglimmer) $(LiK)_3Al_3Fe(F, OH)_2Si_5O_{16}$, mit 1,14–5,03% Li_2O. Unter den Phosphaten sind zu nennen: Triphyllin, $Li(Mn, Fe)PO_4$, oft auch *Rb*- und *Cs*-haltig, mit 7,91–9,36% Li_2O, Petalit (Castor), $Al(Li, Na, H)(Si_2O_5)_2$, mit 1,97–4,15% Li_2O und Amblygonit (Montebrasit, Hebronit), $Li(Al, F, OH)PO_4$, mit 7,10–9,88% Li_2O. Auch Turmalin (Achroit), ein häufiges Begleitmineral des Triphyllins, enthält bis zu 1,92% Li_2O. Obwohl besonders die *Li*-reichen Phosphate oft in außerordentlich großen Nestern gefunden werden, so sind die abbaufähigen Lagerstätten verhältnismäßig selten; unter diesen sind besonders zu nennen: Rozna in Mähren (Lepidolith); die Etta Mine, Dakota, Black Hills (Spodumen); Chanteloube, Haute-Vienne, Frankreich (Triphyllin); Hühnerkobel, Bayern; Hagendorf, Oberpfalz (Triphyllin); Utö, Schweden (Petalit); ferner auf den Zinnerz-Gängen: Lithiumglimmer im Erzgebirge und Amblygonit bei Caceres, Spanien; Montebras, Departement Creuse, Frankreich, und Coolgardie, Westaustralien. In jüngster Zeit sind angeblich bedeutende Lagerstätten von Lithiumerzen mit etwa 4% Li_2O in Canada in der Silver Leaf Mine, südöstliches Manitoba, entdeckt worden (Hugh S. Spence, „Canadian Mining Journal 1928, 829").

2. Technische Darstellung von Lithiumverbindungen. *a)* Aus Silicaten: Als Ausgangsmineralien kommen fast ausschließlich Spodumen, Lepidolith und *Li*-Glimmer in Betracht. Die älteren Verfahren (vgl. z. B. Schieffelin, Cappon, *Journ. Soc. chem. Ind.* 27, 549 [1908]) beruhten fast ausschließlich auf einem Aufschluß mit Schwefelsäure, u. zw. in solchen Mengen, daß sämtliche Metalle aufgelöst wurden und die Kieselsäure als Rückstand verblieb. Die Hauptmenge des Aluminiums wurde durch berechneten Zusatz von Kaliumsulfat als Alaun abgeschieden. Der in Lösung verbleibende Rest von Aluminium wurde durch $CaCO_3$ und frisch gefälltes $Al(OH)_3$ als basisches Sulfat gefällt. Dann noch verbleibende Spuren von *Al* wurden mit Kreide, *Ca* in alkalischer Lösung als Oxalat, *Fe* und *Mn* mittels Kaliumhypochlorits abgeschieden. Aus der gereinigten Lösung wurde das Lithium als Carbonat gefällt.

An Stelle der Abscheidung des Aluminiums als Alaun kann man, besonders bei der Verarbeitung des stark eisenhaltigen Glimmers, die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Masse in einem Flammofen erhitzen und die Sulfate bis auf die der Alkalien zerstören und mit Wasser nur die Alkalien, einschließlich Lithiumsulfat, mit Wasser auslaugen. Auch diese Laugen sind nachträglich einer gründlichen Reinigung zu unterwerfen, ehe zur Fällung des Lithiums als Carbonat geschritten werden kann. Diese Reinigung geschieht vorteilhaft durch einen Zusatz von Alkalicarbonat, -phosphat oder -fluorid, insbesondere durch die entsprechenden Lithiumsalze selbst mittels fraktionierter Fällung (Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., *D. R. P.* 413 723 und Auslandspatente).

Einfacher als die erwähnten Aufschlußverfahren sind diejenigen, die auf einem Glühprozeß der fein gemahlenen Mineralien mit verschiedenen Salzen beruhen. Dieses zuerst von W. E. Wadman (vgl. *D. R. P.* 207 845 und *F. P.* 375 873 [1907]) vorgeschlagene Verfahren, das Kaliumsulfat verwendet, beruht, wie erst in den letzten Jahren festgestellt worden ist, auf einer Reaktion in fester Phase, bei der das Lithium in den Mineralien mit dem Kalium seinen Platz tauscht. Eine dem Lithium äquivalente Menge Kalium geht in unlöslicher Form in das Erz. Es ist dies eine typische Massenreaktion, wie sie in wässeriger Lösung bei dem Permutit-Wasser-Reinigungsverfahren stattfindet. Behandelt man Lithiumglimmer bei

Rotglut mit Kaliumsulfat im Überschuß, so geht, ähnlich wie bei der Regenerierung des Permutits mit *NaCl*, Lithium aus dem Erz als Sulfat in Lösung, und eine entsprechende Menge Kalium wird chemisch gebunden. Diese Reaktion ist aber nicht auf Kaliumsulfat beschränkt, sondern findet auch mit andern Alkalisalzen, und insbesondere auch mit Erdalkalisalzen, auch mit deren Oxyden statt. So wird z. B. auch *CaO* in Verbindung mit K_2SO_4 als Aufschlußmittel technisch verwendet. Das bessere Verfahren ist unbedingt der Aufschluß mit reinem, überschüssigem K_2SO_4; dieses hat jedoch den Nachteil, daß K_2SO_4 stets in erheblichem Überschuß angewandt werden muß. Aus einer Lithium- und Kaliumsulfat enthaltenden Lauge kann jedoch Lithium nur etwa zur Hälfte als Carbonat gefällt werden, der Rest muß als Phosphat oder als Fluorid zur Abscheidung gebracht werden (METALLGESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M., FRHR. V. GIRSEWALD und H. WEIDMANN, *D. R. P.* 413 721 [1922] und Auslandspatente). Die Weiterverarbeitung des *Li*-Fluorides geschieht durch Umsetzen mit Salzen, die ein unlöslicheres Fluorid bilden, wie insbesondere Calciumsalzen, u. zw. sowohl in wässeriger Suspension als auch besonders im Schmelzfluß. Auf diese Weise lassen sich fast sämtliche Lithiumverbindungen in besonders reiner Form gewinnen (METALLGESELLSCHAFT A. G, FRHR. V. GIRSEWALD und H. WEIDMANN, Frankfurt a. M, *D. R. P.* 413 721 und *Zus. P.* 417 169 [1922] und Auslandspatente). Andere Verfahren, das Lithium möglichst quantitativ aus kaliumsulfathaltigen Laugen als Carbonat zu fällen, beruhen auf der vorhergehenden Abscheidung des überschüssigen Kaliumsulfats aus der Lauge; so hat man z. B. vorgeschlagen, durch Einleiten von Ammoniak K_2SO_4 auszuscheiden und durch Einleiten von CO_2 in die filtrierte Lauge das Lithium als Li_2CO_3 zu fallen. Auf diese Weise wird die Hauptmenge des K_2SO_4 zurückgewonnen und kann bei einem neuen Aufschluß Verwendung finden. Das so gefällte Li_2CO_3 ist besonders flockig und von geringem Schüttgewicht (G. E. BAILEY und A. E. SEDGWICK, *A. P.* 1 430 877 [1921]).

Auf einfachere Weise kann das störende K_2SO_4 durch Aussalzen mit Kaliumsalzen, insbesondere *KCl*, abgeschieden werden. Auch hier wird das K_2SO_4 dauernd regeneriert, und die *KCl*-haltige Lauge kehrt nach der Fällung des Lithiums mit K_2CO_3 in den Laugeprozeß zurück, wodurch die Lithiumverluste auf ein Minimum reduziert werden (METALLGESELLSCHAFT A. G., Frankfurt a. M, Erfinder H. WEIDMANN, *D. R. P.* 431 257 [1925] und Auslandspatente). Die beim Aufschluß der Lithiummineralien mit Salzen innezuhaltenden Temperaturen liegen in einem eng begrenzten Temperaturintervall und sind nicht nur von der Natur der Salze, sondern in noch höherem Grade von der Art des Erzes abhängig. Zu tiefe Temperaturen setzen die Ausbeute herab; durch zu hohe Temperaturen wird das Lithium wieder völlig unlöslich Die Rückstände aus der Lithium-Fabrikation können vorteilhaft auf Kalialaun weiterverarbeitet werden.

b) Aus Phosphaten: Amblygonit, Triphyllin u. s. w., d. h. Lithium in Form von Phosphaten enthaltende Mineralien werden entweder mit Schwefelsäure in Form von Bisulfat, u. zw. in einer den vorhandenen Mengen an *Li* entsprechenden Menge, aufgeschlossen, wobei das *Al* in Form von Aluminiumphosphat zurückbleibt (z. B. C. POULENC, Paris, *D. R. P.* 198 540 [1906]), oder, wie bei den Silicaten mit Salzen, insbesondere K_2SO_4. Der *Schmelzp.* der Phosphate und der Salze liegt jedoch so tief, daß die Reaktion hier nicht in der festen Phase, sondern im Schmelzfluß vor sich geht. Auch bei diesem Prozeß gehen durch Laugen nur Li_2SO_4 und K_2SO_4 in die wässerige Lösung, deren Aufarbeitung in gleicher Weise wie bei Verarbeitung von Lithium in Form von Silicaten enthaltenden Mineralien vor sich geht. Technisch ist die Verarbeitung von Phosphaten, trotz ihrer höheren *Li*-Gehalte, von sekundärer Bedeutung, da diese meist nur in Nestern, allerdings oft von größerem Ausmaß, gefunden werden (METALLGESELLSCHAFT A. G. und H. WEIDMANN, Frankfurt a. M., *D. R. P.* 413 722 und Auslandspatente).

3. Die Reindarstellung der Lithiumsalze, insbesondere für pharmazeutische Zwecke, geschieht entweder über das Lithiumfluorid (s. o.) oder in den meisten Fällen durch Auflösen des technischen Carbonats in Salz- oder Schwefelsäure, Reinigung der Laugen und abermalige Fällung des Lithiums als Carbonat mit chemisch reiner Soda oder Pottasche. Um die letzten Spuren von Alkalien zu entfernen, wird das Li_2CO_3 einem systematischen Auswaschen mit dest. Wasser unterworfen. Die Anforderungen der Pharmakopöen in bezug auf Reinheit des Carbonates sind sehr hoch, da der Nachweis der Verunreinigungen sehr einfach ist. Aus diesem pharmazeutisch reinen Li_2CO_3 werden fast alle anderen Lithiumsalze durch Lösen in den entsprechenden Säuren, die ebenfalls chemisch rein sein müssen, hergestellt.

4. Die technische Verwendung von Lithium-Verbindungen. *a)* In der Glasindustrie, der Keramik u. s. w. Ein Zusatz von Lithiumverbindungen oder Salzen erhöht die Hitzebeständigkeit durch Verringerung des Ausdehnungskoeffizienten; hiervon wird besonders in Amerika in größtem Maßstabe Gebrauch gemacht.

Da der amerikanische Lepidolith an sich schon sehr eisenarm ist, so verwendet man häufig die Mineralien selbst. Die Firma THE MINERAL MINING AND MILLING CO, New Mexiko, betreibt seit 1923 in New Mexiko Bergbau auf Lepidolith und Spodumen. Die gesamte Produktion findet in der Glasfabrikation an Stelle von Flußspat Verwendung (Eng. a. Mining Journ. Press 1926. 1037–1042, und Nat. Glas Budget 36 [7], 1920). Weitere Verwendung in der Glasindustrie vgl. ERIK W. ENEQUIST, Brooklyn, *A. P.* 1 261 015 (*Li*-haltige Mineralien für Gläser), CORNING GLAS WORKS, Corning, U. S. A., übertragen von WILLIAM TAYLOR, *Can. P.* 248 316 (bis zu 2% Li_2O enthaltende Gläser), PATENT TREUHAND GESELLSCHAFT FUR ELEKTR. GLUHLAMPEN, Berlin. *D. R. P.* 420 716 und 429 055 (Leicht schmelzbare Gläser und Emaille durch Li_2O-Zusatz, insbesondere in Form von Li_2SiF_6). von der gleichen Firma übertragen an GENERAL ELECTRIC CO., London, *E. P.* 233 295, *Zus. P.* zu 223 837 (Glas wird gegen chemische Einwirkung widerstandsfähiger durch Vergrößerung des Gehaltes an SiO_2, Verringerung an H_3PO_4 und Ersatz der Alkalien und Erdalkalien durch die Oxyde des *Zn*, *Mg* oder *Li*), N. V. GLASFABRIEK, Leerdam, *Holl. P.* 10028 (hitzebeständiges Glas, enthaltend *Li*-, *Al*-Silicate), R. TWELLS, Anwendung von Lepidolith und Li_2O in der Herstellung von Hochspannungsporzellan (Journ. Americ. Ceramik Soc. 11, 644–648, *Chem. Ztrlbl.* 1928, II, 2049), ferner CARL ZEISS, Jena, übertragen von CURT SPANGENBERG, *A. P.* 1 541 407. (Optische Elemente aus *NaF* oder *LiF* in krystalliner Form zeichnen sich durch niedrigen Brechungsindex und geringe Zerstreuung der Farben aus)

b) In der pharmazeutischen Industrie: Reine Lithiumsalze, besonders in Form organischer Salze, wie *Li*-Salicylat, -Benzoat, -Citrat, chininsaures *Li* u. s. w. (Li_2CO_3 soll wegen seiner Schwerlöslichkeit weniger bekömmlich sein), finden weitgehende Verwendung als Mittel gegen Rheuma, Gicht-, Nieren-, Gallen- und Blasenleiden, Diabetes mellitus und andere Stoffwechselkrankheiten. Besonders bekannt geworden ist das „Togal" der Firma PHARMACIA SCHMIDT & CO., München, das 12,6% Lith. sal. enthält, ferner das sog. *Li*-haltige „Falkenberger Gichtwasser", Dr. SANDOWS Brausesalze u. a. m.

c) Lithiumchlorid findet Anwendung als Zusatz zu Löt- und Schweißmitteln, speziell für Aluminium und dessen Legierungen. Zur Erhöhung der Kapazität der alkalischen Akkumulatoren, insbesondere der sog. EDISON-Akkumulatoren (*Ni · Fe · KOH*), hat sich ein Zusatz von reinem Lithiumhydroxyd bewährt, ebenso der neuen *Cd*-haltigen alkalischen Akkumulatoren. Die Kapazität der EDISON-Akkumulatoren (Bd. I, 189) nimmt bei lithiumhaltigen Elektrolyten im Betriebe bis zu 20% zu, während sie ohne Lithiumhydroxyd sehr rasch und stark abfällt (ARNDT, Technische Elektrochemie, Stuttgart 1929, S. 668). Ferner werden Lithiumverbindungen auf den verschiedensten Gebieten der organischen Synthese in Vorschlag gebracht.

5. Quantitative analytische Bestimmung des Lithiums (vgl. die Lehrbücher der quantitativen Analyse, z. B. TREADWELL u. s. w.): Aus reinen *Li*-haltigen Lösungen wird *Li* als Sulfat oder Chlorid zur Wägung gebracht. Hierzu ist eine Trennung von den Alkalien durch Extraktion der *Li*-Salze mit organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Isopropylalkohol, erforderlich. In Gegenwart von Alkalien kann man *Li* als Fluorid oder Phosphat fällen und quantitativ bestimmen unter Berücksichtigung der Löslichkeit dieser Salze in dem Waschwasser. Für Betriebsanalysen kann man, ähnlich wie bei der technischen Gewinnung der Lithiumsalze, die feingepulverten Erze mit der 3–4fachen Menge K_2SO_4 durch 2stündiges Glühen bei heller Rotglut aufschließen. Die von Spuren von *Fe*, *Mn*, *Ca*, *Mg*, *Al* u. s. w. befreite wässerige Lösung enthält nur K_2SO_4 und Li_2SO_4. Das *Li* wird am

einfachsten als *LiF* zur Wägung gebracht. Bei *Li*-haltigen Legierungen, die meist nur wenige Hundertstelprozente an *Li* enthalten, sind ganz besondere Vorsichtsmaßnahmen zu berücksichtigen (vgl. KAYSSER, Die Bestimmung des Lithiums in Legierungen. Verlag von Robert Noske, Borna-Leipzig 1929).

Infolge der geringen Anzahl von Spektrallinien versagt die quantitative Spektralanalyse des Lithiums.

Die wichtigsten Lithiumverbindungen:

Lithiumhydrid, *LiH* · *Li* (fest), *H* (gasförmig) = 21,1 *Kcal.* Weißes Pulver aus geschmolzenem metallischem *Li* und H_2 bei Rotglut. *Schmelzp.* 680°.

Lithiumoxyd, $Li_2O \cdot Li_2$ (fest), $O = 143{,}3$ *Kcal.* Weißes Pulver aus geschmolzenem metallischem *Li* und trockenem O_2 oder durch Glühen von *LiOH* oder Li_2CO_3 im Platintiegel in einer H_2-Atmosphäre.

Lithiumhydroxyd, *LiOH* · *Li, O, H,* aqua = 117,3 *Kcal.*, Li_2O (fest), H_2O (flüssig), aqua = 3,955 *Kcal.* Weiß, durchscheinend, perlmutterglanzend, muschelig, *Schmelzp.* 445°. Durch Eindampfen des Filtrats aus Li_2CO_3 und $Ca(OH)_2$ oder Li_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ und Schmelzen des Rückstandes.

Lithiumhydroxydhydrat, $LiOH \cdot H_2O$. Durch Abkühlung der heißen *konz.* Losung in Krystallen erhalten, findet mit etwa 53% *LiOH* weitgehende Verwendung fur alkalische Akkumulatoren. Löslichkeit in Wasser: bei 0° 6,667 *g*, bei 19,4° 6,738 *g*, bei 100° 9,330 *g* in 100 H_2O. Als Zusatz zum Elektrolyten 50 *g* *LiOH*/lit.

Lithiumnitrid, $Li_3N \cdot Li$, $^1/_3\,N = 15{,}95$ *Kcal.* Schwarze bis stahlgraue Masse mit feinen, nadelförmigen Nadeln durchsetzt, aus metallischem *Li* und N_2, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in der Hitze unter Aufglühen, verbrennt bei hohen Temperaturen mit strahlendem Licht zu Li_2O.

Lithiumfluorid, *LiF* · *Li*, *F* = 144,7 *Kcal. Schmelzp.* 843°. Löslichkeit in Wasser: 0,1 *Mol. LiF* in 1000 H_2O, in NH_3- oder NH_4F-enthaltendem H_2O bedeutend weniger löslich. Krystallisiert regulär, schmilzt zu einer wasserklaren Flüssigkeit, laßt sich im Schmelzfluß schon bei 400–500° mit Calciumsalzen zu den entsprechenden *Li*-Salzen und CaF_2 leicht umsetzen, desgleichen, wenn auch langsamer, in wäßriger Lösung.

Lithiumchlorid, *LiCl* · *Li* (fest), *Cl* (gasförmig) = 97,04 *Kcal. Schmelzp.* 606°. Dampfdruck in *mm Hg* bei der Temperatur t:

t =	1169°	1247°	1333°	1384°
p =	140	276	544	770

Schmelzwärme 1 *g* *LiCl* = 86 *cal.* Löslichkeit in Wasser: 1 *g* *LiCl* in a g H_2O bei der Temperatur t:

t =	0°	20°	65°	80°	96°	140°	160°
a =	1,57	1,24	0,96	0,87	0,78	0,72	0,69

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Bei 25° lösen je 100 *g* Methylalkohol 42,36 *g*, Äthylalkohol 25,83 *g*, Propylalkohol 16,22 *g*, Isoamylalkohol 9,03 *g*, Aceton 4,11 *g*, Pyridin 11,84 *g* Lithiumchlorid.

Aus *konz.* wässerigen Lösungen scheiden sich Hydrate des *LiCl* aus, u. zw. $LiCl \cdot 3\,H_2O$ bei Temperaturen unterhalb –15°, $LiCl \cdot 2\,H_2O$ unterhalb von 12,5°, $LiCl \cdot 1\,H_2O$ bei höheren Temperaturen oder aus wasserig-alkoholischer Losung oder durch Aussalzen der wässerigen Lösung mit *HCl*.

LiCl wird erhalten durch Lösen von chemisch reinem Li_2CO_3 in reiner *HCl*; ev. Verunreinigungen, wie *Mg, Ca, Ba, Fe* und *Al* werden durch weiteren Zusatz von Li_2CO_3 gefällt. Die Lösung wird bis zum Schmelzen eingedampft. Die Schmelze ist dunkel gefarbt, wird aber beim Pulverisieren weiß, ist hygroskopisch und dient als Ausgangsmaterial für *Li*-Metallelektrolyse. Zersetzungsspannung bei 630° 2,62 *V*.

Lithiumbromid, *Li* (fest), *Br* (flüssig), aqua = 95,43 *Kcal. Schmelzp.* 549°. *LiBr* ist ein weißes, regulär krystallisierendes Salz, sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser. Es findet gelegentlich Verwendung zur Gewinnung von chemisch reinem metallischem *Li* durch Elektrolyse.

Lithiumjodid, *Li, J,* s. Jodverbindungen, Bd. **VI**, 294. *LiBr* und *LiJ* fanden früher Verwendung in der Photographie

Lithiumcarbonat, $Li_2O, CO_2 = 54{,}23$ *Kcal. Schmelzp.* 732–735°, *Kp* etwa 1200° Li_2CO_3 ist ein weißes, sandiges oder leicht flockiges Salz, monoklin-prismatisch, $D_{17} = 2{,}111$. Löslichkeit: in 100 Tl. Wasser losen sich bei

0°	10°	20°	50°	75°	100°
1,539	1,406	1,329	1,181	0,866	0,728 *g* Li_2CO_3.

Die wässerigen Lösungen reagieren schwach alkalisch, verlieren bei längerem Kochen etwas CO_2. In CO_2-haltigem H_2O ist Li_2CO_3 leichter löslich, hingegen unloslich in Alkohol. Greift beim Schmelzen *Pt, Ag* an. Li_2CO_3 ist das wichtigste Handelsprodukt der *Li*-Salze. Je nachdem die Fällung mit $(NH_4)_2CO_3$, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 erfolgt, ist die Form des Salzes sandig oder flockig, auch die Fällungstemperatur ist von Einfluß. Es kommt als pharmazeutische Ware in sehr reiner Form in den Handel, Li_2CO_3-Gehalt z. B. 99,72%. Die technisch reine Ware enthält etwa 98% Li_2CO_3. Rest Alkalien, SO_4, Spuren *Cl.* Aus Li_2CO_3 werden fast alle anorganischen und speziell die organischen *Li*-Salze gewonnen. Weil es schwer löslich ist und von vielen Menschen schlecht vertragen wird, findet es in der Medizin kaum noch Verwendung; es werden vielmehr für diesen Zweck die organischen Salze, insbesondere das Citrat, Salicylat, gelegentlich auch das Acetat, Benzoat oder das chininsaure Salz bevorzugt.

Lithiumsalicylat, $LiC_7H_5O_3$. Weißes krystallinisches Pulver, löslich in 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Weingeist. Die wasserige Lösung reagiert schwach sauer.

Lithiumcitrat, $Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4\,H_2O$. Weiße, krystallinische Krusten, leicht löslich in Wasser und Alkohol; wird besonders im Ausland, in den Vereinigten Staaten, in England und Frankreich, in Tablettenform medizinisch verwendet. Ein Gemenge mit Piperazin kommt unter dem Namen „Lithiopiperazin" als harnsäurelösendes und diuretisch wirkendes Medikament in den Handel.

Literatur: GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage, 1927, Systemnummer 20. — FRHR. V. GIRSEWALD, Mitteilungen aus dem Arbeitsbereich der METALLGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M., Heft 2, Nov. 1929. — KAYSSER, Analytische Bestimmung kleiner Mengen von Lithium in Legierungen. Diss. Verlag von Robert Noske, Borna-Leipzig 1929. *C. Frhr. v. Girsewald.*

Litholfarbstoffe (*I. G.*) sind Lackfarbstoffe. Im Handel sind: Litholechtgelb GG, extra L Teig, extra P Teig und extra Stücke, ersteres wahrscheinlich durch Kondensation von 2 *Mol.* 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol mit Formaldehyd zu

$Cl-C_6H_3(NO_2)-NH-CH_2-NH-C_6H_3(NO_2)-Cl$

nach *D. R. P.* 212 594 erhalten, dient auch im Kattundruck als Ätzfarbe auf ätzbaren Böden und als ungiftiger Chromgelbersatz für Tapeten; die Lichtechtheit ist vorzüglich, die Hitzebeständigkeit gering; RN Pulver; Litholechtorange R Pulver, ein Nitranilin-Azofarbstoff, fast so lichtecht wie der Krapplack, RN Pulver, RP Teig; Litholechtscharlach Base RN Pulver; Litholechtschwarz B Pulver, RGN doppelt Teig, RN Pulver, RNP Teig; Litholrot 3 BN Pulver und GG Stücke, Azofarbstoffe; 3 G Pulver; R für Siegellack, R Pulver ist der sehr viel verwendete Azofarbstoff aus 2-Naphthylamin-1-sulfosäure und 2-Naphthol; zuerst 1900 von JULIUS nach *D. R. P.* 112 833 erhalten; weitere Marken RBK Pulver und RCK Pulver; Litholrubin BK, der 1903 von GLEY und SIEBERT aus p-Toluidin-o-sulfosäure und β-Oxynaphthoesäure nach *D. R. P.* 151 205 erhaltene Azofarbstoff. Verwandt sind die Marken BN Pulver, 3 B Teig und GK Pulver. *Ristenpart.*

Lithopone s. Zinkfarben.

Lobelin (*Boehringer*), Alkaloid aus Herba Lobeliae, $C_{22}H_{27}O_2N$, hergestellt als α-Lobelin aus dem Extrakt der Lobeliablätter durch Neutralisieren der Rohbasen mit Säure; das erhaltene Salzgemisch wird mit Äther ausgezogen. *D. R. P.* 362 380, 389 816.

Nach dem *Schw. P.* 102 143 wird zu einem Gemisch der Alkaloide von Lobelia inflata Anthrachinon-β-monosulfosäure gesetzt. Nach Abscheidung des α-Lobelinsalzes dieser Säure wird filtriert und das Salz durch eine Base zerlegt. Auch können die Rohbasen in ätherischer Lösung als Oxalate niedergeschlagen und diese aus alkoholischer Lösung als obiges Salz ausgefällt werden.

Das salzsaure Salz ist weiß, krystallinisch, von bitterem Geschmack, schwach anästhesierend, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Anwendung bei Atemlähmung jeder Art, in Ampullen 0,003 und 0,01 *g* intravenös und intramuskulär. *Dohrn.*

Lopion (*I. G.*), auroallylthioharnstoffbenzoesaures Natrium,

$$C_6H_4(CO_2Na) \cdot NH \cdot C(SAu):N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2,$$

hergestellt aus m-ω-Allylthioharnstoffbenzoesäure und Kaliumauribromid in absolut alkoholischer Lösung. Zur Behandlung der Tuberkulose und zur Bekämpfung von septischen Allgemeininfekten. Ampullen zu 0,01 bis 0,75 *g* bei 0,01 als Anfangsdosis. Vgl. Bd. **VI**, 58. *Dohrn.*

Lösungen. Lösungen unterscheiden sich von chemischen Verbindungen dadurch, daß ihre Zusammensetzung stetig veränderlich ist. Beispielsweise ist die 20%ige Salzsäure, trotzdem sie konstant siedet, keine chemische Verbindung; denn die Konstanz des Siedepunktes gilt nur für Atmosphärendruck, und bei Änderung des Druckes ändert sich stetig der Gehalt der übergehenden Salzsäure. Auf Grund jenes Merkmals „stetige Änderung der Zusammensetzung" spricht man nach dem Vorgang

von VAN'T HOFF auch von „festen Lösungen" und nimmt z. B. auf Platinanoden eine feste Lösung von Platinoxyd in Platin an, weil sich der Zersetzungsdruck und das Potential eines oxydierten Platinblechs innerhalb gewisser Grenzen stetig mit dem Sauerstoffgehalt ändert.

Von den Aufschlämmungen (Suspensionen) unterscheiden sich die Lösungen, abgesehen von der Unbeständigkeit jener, dadurch, daß selbst die schärfsten optischen Hilfsmittel (Ultramikroskop, TYNDALL-Kegel) keine Unstetigkeit erkennen lassen. Einen Übergang bilden die kolloiden Lösungen.

Die osmotische Theorie der Lösungen von VAN'T HOFF wendet auf die verdünnten Lösungen die Gasgesetze an und legt dadurch den rechnerischen Zusammenhang zwischen Konzentrationsverschiebungen und Energieänderungen in einfacher Weise fest. Es wäre aber falsch, das Lösungsmittel immer nur als den Raum anzusehen, in welchem der gelöste Stoff verteilt ist; denn sicherlich bestehen zwischen beiden oft chemische Bindungen. Die Solvattheorie hat sogar unter bestimmten Voraussetzungen z. B. die Anzahl der Wassermoleküle berechnet, welche an ein Natriumion in der Lösung gebunden sind; sie ist dabei zu auffällig hohen Zahlen gelangt.

Literatur: EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik. Leipzig 1930. *K. Arndt.*

Lösungsmittel im weitesten Sinne sind Wasser, anorganische und organische Flüssigkeiten. Neben dem Wasser spielen die anorganischen Lösungsmittel, wie Schwefelsäure, flüssiges Schwefeldioxyd und Ammoniak, nur eine untergeordnete Rolle. Die organischen Lösungsmittel, meist kurz Lösungsmittel genannt, werden dagegen in großen Mengen zum Lösen der Fette und Öle, der natürlichen und künstlichen Harze, der Celluloseester und Celluloseäther, bei der Fabrikation von Kunstseide (Bd. **VII**, 20), Explosivstoffen (Bd. **IV**, 759), in der Filmfabrikation (Bd. **V**, 345), bei Herstellung von Celluloid (Bd. **III**, 120) und Kautschukwaren benutzt.

Die wichtigsten Industrien, die Lösungsmittel verarbeiten, sind folgende: Lackindustrie (Bd. **VII**, 247), Leder- (Bd. **V**, 604) und Kunstlederfabrikation (Bd. **VII**, 272), Kunststoffe- und Celluloidindustrie (Bd **III**, 120), Herstellung von Klebemitteln (Bd. **VI**, 556) und die Imprägnierindustrie (Bd. **VI**, 222), die Kautschukindustrie (Bd. **VI**, 491). Ferner werden Lösungsmittel zur Extraktion (Bd. **IV**, 793) von Fetten und Olen (Bd. **V**, 179), Riechstoffen (s. d.) benutzt.

Ihrer chemischen Natur nach gehören die organischen Lösungsmittel folgenden Gruppen an: Kohlenwasserstoffe sowie ihre Chlor- und Nitroderivate; Alkohole u. zw. aliphatische, aromatische und Ringalkohole; Äther, Ester, Ketone, Acetale, Terpene. Die Praxis unterscheidet zwischen niedrig-, mittel- und hochsiedenden Lösungsmitteln. Besonders hochsiedende und sehr schwer oder nicht flüchtige Produkte werden als Weichhaltungs- bzw. Gelatiniermittel bezeichnet.

Man bewertet die Mittel nach Lösevermögen und Flüchtigkeit, teilweise auch nach Verschnittfähigkeit für Alkohole, Kohlenwasserstoffe u. dgl. Es handelt sich bei den meisten in diesen Industrien verarbeiteten festen Körpern um Kolloide mit unbegrenzter Löslichkeit in ihren spezifischen Lösungsmitteln, d. h. es wird, wenn man in der Lösung den gelösten Stoff vermehrt, nicht wie bei einer echten Lösung ein Sättigungspunkt erreicht, sondern es steigt lediglich die Zähflüssigkeit der Lösung mehr und mehr an, bis schließlich eine feste Masse erhalten wird, die je nach der Natur der Stoffe wenig oder viel Lösungsmittel enthalten kann. Das Lösevermögen des Lösungsmittels wird als umso größer angesehen, je geringer viscose Lösungen eines Stoffes es liefert.

Gut lösende Mittel werden vielfach, vor allem bei der Verarbeitung von Cellulosederivaten, aus wirtschaftlichen Gründen mit billigeren Nichtlösern verschnitten oder gestreckt, wobei die Aufnahmefähigkeit der Lösung für das billige Streckungsmittel von Fall zu Fall sehr verschieden sein kann.

Die niedrigsiedenden Lösungsmittel bewirken infolge ihrer raschen Verdunstung vielfach leicht starke Abkühlung und Kondensation von Wasser z. B. auf dem trocknenden Film eines Nitrocelluloselackes, wodurch unter Umständen Ausfällung der gelösten Körper hervorgerufen wird. Durch schwerer flüchtige Mittel oder hochsiedende Lösungsmittel wie Diacetonalkohol wird dies verhindert. Hochsiedende Mittel verwendet man auch für solche Lösungen (Lacke), die weniger rasch trocknen sollen, beispielsweise längere Zeit mit dem Pinsel verstreichbar bleiben müssen.

Die wichtigsten niedrigsiedenden Lösungsmittel sind: Äther, Aceton, Methylacetat und Äthylacetat, Speziallösungsmittel wie sie auch z. B. unter der Bezeichnung „Lösungsmittel E 13" in den Handel kommen, Benzol, Toluol, Xylol und niedrigsiedende Benzine, Methylenchlorid und andere Chlorkohlenwasserstoffe wie z. B. Trichloräthylen, Äthylalkohol und Methanol.

Als mittelsiedend werden im allgemeinen angesehen: Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat und Butanol (Butylalkohol).

Die wichtigsten hochsiedenden Lösungsmittel sind: Amylalkohol, Methylglykol, Äthylglykol und deren Acetate, Cyklohexanol und Cyklohexanon, Butylbutyrat, Milchsäureäthylester und Diacetonalkohol, Ester der Oxalsäure, ferner Solventnaphta und hochsiedende Benzine, sog. Lackbenzin.

Sehr hochsiedend sind: Acetylglykolsäureäthylester, Milchsäurebutylester, Glykolmonoacetat und Benzylalkohol. Über Lösungsmittel für Acetylcellulose s. auch Bd. **I**, 129.

Der Aufschwung, den die Lösungsmittelindustrie genommen hat, hat natürlich auch zu Betrachtungen geführt, in welchem konstitutiven Verhältnis ein gutes Lösungsmittel zur aufzulösenden Substanz stehen muß. Tatsächlich ist die Nitrocellulose, die 58% Sauerstoff enthält, gut löslich in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, die Keton-, Alkohol- und Äthergruppen enthalten. Im übrigen spielt die chemische Natur der Lösungsmittel bei gleichem Sauerstoffgehalt eine große Rolle. Die Harze und deren Ester dagegen, die bis zu 90% Kohlenstoff bzw. Wasserstoff und nur etwa 10% Sauerstoff enthalten, sind im Gegensatz zu den Nitrocellulosen besonders gut löslich in Lösungsmitteln mit geringem Sauerstoffgehalt (s. *Farbe und Lack* **1930**, 100). Über den Einfluß der Konstitution des Lösungsmittels auf die Viscosität der Wollelösung s. *Farben Ztg.* **36**, 70, 270 [1930].

Während man 1922 bei der Herstellung der Nitrocelluloselacke nur über vier Lösungsmittel im allgemeinen verfügte, beträgt heute die Zahl der verwendungsfähigen Lösungsmittel nahezu 100 (Paint Oil and Chemical Review **89**, Nr. 14, 5).

Im Anschluß an die Lösungsmittel sind auch die sog. Weichmachungsmittel zu besprechen, welche zweckmäßig auch gewisse lösende Wirkung haben sollen. Es sind dies wenig flüchtige Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt oder niedrigschmelzende feste Substanzen, die beim Trocknen mit dem Film oder den plastischen Massen verbunden bleiben und die gewünschte Elastizität erteilen. Besonders bevorzugt werden flüssige Weichmachungsmittel, die gleichzeitig eine lösende Wirkung haben, wodurch der glatte Verlauf der Lösung begünstigt wird, während bei Verwendung fester Körper die Gefahr besteht, daß sie sich im Laufe der Zeit ausscheiden. Weichmachungsmittel wie Trikresylphosphat verleihen auch sonst, z. B. den Nitrocelluloselacken, günstige Eigenschaften wie Erhöhung der Unverbrennlichkeit und Stabilisierung. Der Weichmachungseffekt läßt sich infolge der kolloidalen Beschaffenheit der Körper, bei denen er Verwendung findet, erst nach einiger Zeit beurteilen. Besondere Gesetzmäßigkeiten hat man noch nicht feststellen können; es kommt darauf an, wie das Weichmachungsmittel beim Altern des kolloidalen Stoffes festgehalten wird. Ob Zusammenhänge mit dem Wert des Dampfdruckes als Maß für die plastifizierenden Eigenschaften bestehen (RUNDLE und NORRIS), ist mehr als zweifelhaft. Neben dem Campher kommen als Weich-

machungsmittel in Frage: die Phthalsäureester, Glycerinester, Triphenyl- und Trikresylphosphat u. s. w.

Was die Prüfungsmethoden der Lösungs- und Weichmachungsmittel anbelangt, so muß auf die besondere Literatur hingewiesen werden (insbesondere auf HENRY A. GARDNER, Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Laquers and Colors).

Besonders wertvoll, um die Eignungseigenschaften für die Praxis festzustellen, sind folgende Konstanten:

1. Die Siedegrenze. 2. Die Verdunstungszeit, festgestellt durch Aufträufeln von 0,5 cm^3 der zu untersuchenden Substanz auf eine bestimmte Sorte Filtrierpapier und Feststellung der Zeit, in welcher das Lösungsmittel restlos verdunstet ist. 3. Die Verschnittfähigkeit, d. h welche Menge eines Nichtlösers einer Lösung zugesetzt werden kann, bis ein Ausscheiden des gelösten Körpers beginnt. Auf diese Weise lassen sich die Löseeigenschaften der verschiedenen Lösungsmittel untereinander vergleichen, was für die Praxis überaus wertvoll ist. 4. Die Wasserloslichkeit der Lösungsmittel.

Im folgenden sollen die wichtigsten Lösungs- und Weichmachungsmittel in alphabetischer Anordnung gebracht werden.

Abkürzungen: L = Lösungsmittel. W = Weichmachungsmittel. A = Acetylcellulose. F = Fette. H = Harze. K = Kautschuk. N = Nitrocellulose. O = Ole.

Acetanilid (Bd. I, 101), W für A, N.
Acetine (Bd. V, 818).
Aceton (Bd. I, 105), L für A, N, F, H, O.
Acetophenon (Bd. I, 115), Mittel für A, H, N.
Acetylglykolsäureäthylester (*I. G.*, Bd. V, 833), L für A, N, F, H, O.
Adinol, Triäthylcitrat, W für A, N.
Adipinsäureester, s. Sipalin, W für A, N.
Adronolacetat (*I. G.*, Bd. III, 513), Cyclohexanolacetat, L für N, H, K.
Amylacetat (Bd IV, 688), L für N, F, H, O.
Amylalkohol (Bd. I, 456), L für F, H, O.
Amylformiat (Bd. I, 347), L für N, H.
Amylpropionat (HOLZWERK INDUSTRIE A. G.), s. Propionsäure, L für N, H.
Anol (*I. G.*), Cyclohexanol (Bd. III, 510), L für O, F, H, Wachse.
Anon (*I. G.*), Cyclohexanon (Bd. III, 515), L für N, A, H, K.
Anozol s. Diäthylphthalat.
Ansol, Gemisch aus Sprit und Äthylacetat, L für N.
Arochlor (FEDERAL PHOSPHORUS CO., Birmingham, Alabama, U. S. A.) sind chlorierte Diphenyle, W. (*Chem.-Ztg.* **1929**, 826).
Äthylacetanilid (Bd. I, 101), W für N.
Äthylacetat (Bd. IV, 683), L für A, N, F, O.
Äthylalkohol (Bd. I, 651), L für F, H, O.
Äthyläther (Bd. I, 746), L für F, H, O.
Äthylbutylcarbonat, $C_2H_5O-CO-OC_4H_9$ (*I. G.*), *Kp* 135—175°, *D* 0,92, L für N, H.
Äthylbutyrat (Bd. II, 709), L für N, H.
Äthylenchlorid (Bd. I, 758) L für F, H, K, O.
Äthylglykol (*I. G.*), Glykolmonoäthyläther (Cellosolve) (Bd. V, 829), L für N, H, F.
Äthylglykolacetat (*I. G.*, Bd. I, 756), L für N, H.
Avantine, Isopropylalkohol, L für H, O, F.
Benzin, Benzol, L für H, K, O.
Benzylabietat, W für A, N.
Benzylacetat, Plastolin I (Bd. II, 287), L für N, W für A, N.
Benzylalkohol, Plastoform I (Bd. II, 286), L und W für N, A, L für basische Farbstoffe.
Benzylbenzoat (Bd. II, 288), Ergol W für A, N.
Butanol (Bd. II, 709), L für H, O.
Buttersäureester (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz) s. Bd. II, 709. Äthylester *Kp* 120—127°, Propylester *Kp* 135—145°, Butylester *Kp* 145—165°, Isobutylester 145—160°, Amylester *Kp* 160—180°, L für N, H, besonders als Zusatzlösungsmittel für N-Lacke.
Butylacetat (Bd. IV, 687), L für N, H.
Butylglykol (*I. G.*), Glykolmonobutyläther, Bd. V, 829), L für N.
Butylpropionat s. Propionsäurebutylester, W für N.
Campher (Bd. III, 60).
Camphol, Oxanilid, W für A, N.
Casterol (BLUMER), verestertes Ricinusöl, W für N.
Centralit (Bd. III, 163), W für A, N.

Chlorbenzol (Bd. **II**, 268), L für F, H, O, K.
Chloroform (Bd. **III**, 361), L für K, O.
Dekalin, Dekahydronaphthalin (s. Naphthalin), L für H.
Depanol (*I. G.*), Bd. **III**, 81, L für H.
Diacetonalkohol (Bd. **III**, 643), L für A, N, H.
Diamylphthalat, Dibutylphthalat (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A.G., Konstanz), s. Phthalsäure, W für A, N.
Diäthylcarbonat, L für N, H.
Dibenzyläther (Bd. **II**, 287), W für A, N.
Dichlorbenzol (Bd. **II**, 268), L für F, H, K, O.
Dichlorhydrin (Bd. **III**, 320), L für A, N, F, H, O.
Dioxan (*I. G.*), Diäthylenoxyd (Bd. **III**, 695), L für A, N, H.
Dissolvan C. A. (*I. G*), niedrigsiedende Ester, L für A, N.
Elaol (*I. G.*) identisch mit Palatinol C.
Erganol ist Dibenzyläther, s. d.
Ergol ist Benzylbenzoat, s. d.
Eusolvan (*Schering*), Milchsäureäthylester, L für A, N, H, O.
Fermin ist Phthalsäuredimethylester.
Furfurol, L für A, N.
Glykolmonoacetat (Bd. **I**, 756), Lösungsmittel G. C. (*I. G.*), L für A, N, H und Farbstoffe.
Glykolphthalsäureester (Bd. **V**, 829), Mittel P. A., P. M, W für A, N.
Hexalin, Cyclohexanol (Bd. **III**, 510), L für F, H, O.
Hexalonacetal (*I. G.*, HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz, DEUTSCHE HYDRIERWERKE, Berlin), L für N, H.
Hexanon, Cyclohexanon (Bd. **III**, 515), L für A, N.
Isoamylacetal, Isoamylalkohol, s. Amylverbindung.
Isobutylacetat, Tamasol I (*I. G.*, Bd. **IV**, 687), L für N, H.
Isobutylalkohol (Bd. **II**, 716), wie Butanol.
Isopropylacetat (Bd. **IV**, 687), L für N.
Isopropylalkohol, L für F, H, O.
Ketole (Bd. **II**, 707), Ketongemisch, L für N, H, K.

Lösungsmittel E_{13} und E_{14} (*I. G.*), Lösungsmittelgemisch von Methylalkohol, Methylacetat und Äthylacetat, L für A, N, H.
Lösungsmittel G. C. (*I. G.*) s. Glykolmonoacetat.
Lösungsmittel DN, MC, PC, PB (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz), Lösungsmittelgemische aus Essigsäure- und Propionsäureestern mit verschiedenen Alkoholen, L für N.
Lösungsmittel R, S. 200 (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz), Hauptbestandteil γ-Butyrolacton und γ-Valerolacton, L für A, N.
Mannol (*I. G.*) ist Äthylacetanilid, s. d. Bd. **I**, 101.
Methanol (s. d.), L für N, H, Farbstoffe.
Methylacetal (Bd. **IV**, 686), L für A, N.
Methyläthylketon (Bd. **I**, 111), L für A, N, H, F, O.
Methylanol (*I. G.*) ist Methylcyclohexanol (Bd. **III**, 515), Verwendung wie Anol.
Methylanon (*I. G.*) ist Methylcyclohexanon (Bd. **III**, 515), Verwendung wie Anon.
Methylenchlorid (*I. G.*), s. d., L für F, H, O, K.
Methylglykol (*I. G.*, Bd. **V**, 829), L für A, N, H.
Milchsäureäthylester, s. d., L für A, N, F, H, K, O.
Milchsäurebutylester (*I. G.*), s. d., L für N, F, O, H.
Mittel A. D. T. ist Acetanilid.
Mittel A. E. P. (*Heyden*) ist p-Toluolsulfosäureäthylester, Bd. **I**, 239, W für A, N.
Mittel B 3, B 4 (*Heyden*), W für N.
Mittel B 6, 5 d (*Heyden*), W für N.
Mittel KP (*Heyden*), p-Toluolsulfosäurekresylester, braune Flüssigkeit, W für N.
Mittel L 30 (*I. G.*), *Kp* 160—200°, Terpentinölersatz für L.
Mittel PA ist Phthalsäureäthylglykolester, W für A, N.
Mittel PM ist Phthalsäuremethylglykolester, W für A, N.

Mollit sind Weichmachungsmittel der *I G.*
Mollit A, olige Flussigkeit, Gemisch verschiedener Ester, Kp_{10} 170–240°, W fur A, N und fur A-Lacke
Mollit B, B K extra, braune Flussigkeit, Gemisch verschiedener Ester, W fur N, Ersatz fur Ricinusol.
Mollit I ist Diathyldiphenylharnstoff (Bd **VI**, 115), W fur N, benutzt besonders in der Film-, Lack- und Kunstlederindustrie
Mollit II ist Dimethyldiphenylharnstoff (Bd **VI**, 114), Verwendung wie Mollit I.
Mollit IV, schwachbraune viscose Flussigkeit, *Kp* 330–345°, chemisch Mollit I nahestehend und wie dieses verwendbar.
Mollit 40, Gemisch, flussig, *Kp* 243–246°; wird benutzt wie
Mollit 41, flussig, *Kp* 220–255°, gelatiniert N, wird fur stark gefullte N-Kunstmassen benutzt.

Oxalsäureester (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G, Konstanz), Dibutyloxalat, *Kp* 230–240°, Diisobutyloxalat, *Kp* 220–230°, Diamyloxalat, *Kp* 265°. L für N werden hauptsächlich als W benutzt.

Oxanilid, W für A, N.

Palatinole (*I. G.*) sind W für A, N.
Palatinol A ist Phthalsaurediathylester, Palatinol M der Dimethylester, Palatinol C der Dibutyl-, I C der Diisobutylester und E der Glykolester

Paralit ist Isopropylacetat (Bd. **IV**, 687), L für N.

Pentacetat (SHARPLES SOLVENTS CORP.) ist Amylacetat (Bd. **I**, 461).

Pentalin, Pentachloräthan (Bd. **I**, 161), L für K.

Pentasol (SHARPLES SOLVENTS CORP) ist Amylalkohol (Bd. **I**, 461).

Phenyläthylalkohol, Plastoform II, W für A, N.

Phthalsäureester s. Palatinol; zu erwähnen sind ferner die Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl-, Amyl- und Benzylester. Ferner das Weichhaltungsmittel PM (phthalsaures Methylglykol) und PA (phthalsaures Äthylglykol).

Placidol s. Phthalsäureester.

Plastomoll P (*I. G.*), Gemisch, *Kp* über 300° unter Zersetzung. W besonders für Kunstleder.

Plastol ist p-Toluolsulfamid (Bd. **II**, 232), Plastol L (*I. G*), *Schmelzp.* 60–64°, Kp_{10} 202–206°, W für N.

Plastolin I ist Benzylacetat; II ist Salicylsäureamylester.

Propionsäureester (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G., Konstanz). Im Handel sind: Äthylester, *Kp* 92–99°; Propylester, *Kp* 118–125°; Butylester, *Kp* 130–143°; Amylester, *Kp* 150–160°. L für N, H.

Propylalkohol (s. d.), L für F, H, O.

Pyranton A (*I.G.*) ist Diacetonalkohol; s. o.

Sextol ist Methylanon.

Sipalin (DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G, Charlottenburg), Adipinsäureester (Bd. **I**, 178), W für A, N.

Solactol (BYK-GULDENWERKE) ist Milchsäureäthylester.

Solvarol, Solvarome, Solveol ist Phthalsäureester.

Speziallösungsmittel (HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G, Konstanz), Gemisch von Methanol und Methylacetat, *Kp* 53–64°; die Marke E enthalt weiterhin Essigester, *Kp* 52–62°; ebenso die Marke EF, *Kp* 55–63°; die Marke A enthält Aceton, Methanol, Methylacetat, *Kp* 53–64°. L für N, A, H, F, O; hauptsächlich benutzt für N- und A-Lacke.

Suresnol ist Phthalsäurediäthylester.

Tamasol I, IN (*I. G.*), Isobutylacetal (Bd. **IV**, 469), L für N, H.

Tetrachlorkohlenstoff (Tetraform), L für F, H, K, O.

Tetralin ist Tetrahydronaphthalin (DEUTSCHE HYDRIERWERKE), L für F, H.

Toluol, L für F, H, K, O.

Toluolsulfamid (Bd. **II**, 252) ist Camphrosal und Neucamphrosal, W für A, N.

Toluolsulfanilid (Mittel PJ), W für A, N.

Toluolsulfonsäureester, Methyl-, Äthylester (Mittel AEP), Phenylester (Mittel OP), W für N.

Tributylphosphat (*I. G.*), sehr lichtbeständiges W für A, N.

Trichloräthylen (Bd. **I**, 159), L für O, F.

Trikresylphosphat, Triphenylphosphat (s. d.), W für A, N.

Xylol, L für F, H, K, O.

Wirtschaftliches: Uber die Produktion an synthetischen Losungsmitteln liegen nur amerikanische Angaben vor. Nach *Chemische Ind.* **1929**, 1240, wurden im Jahre 1927 von der amerikanischen Nitrocelluloselackindustrie 189 Millon lbs Losungsmittel verbraucht, davon sind etwa 60% aus Steinkohlenteer gewonnen und 40%, also etwa 75 Millon. lbs, aliphatische Chemikalien. Nach

Chemische Ind. 1930, 233, wurden schätzungsweise im Jahre 1929 hergestellt: Essigester 50 Million. lbs.; Butylalkohol 55 Million. lbs.; Butylacetat 33 Million. lbs.; Glykolmonoäthyläther 8—9 Million. lbs.; synthetischer Amylalkohol 5 Million. lbs.

Literatur: J. SCHEIBER, Lacke und ihre Rohstoffe. Leipzig 1926. — H. WOLFF, Berlin, Die Lösungsmittel der Fette, Öle, Wachse und Harze. 1927. — HENRY A. GARDNER, Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie. Berlin 1928. — THOS. H. DURANS, Solvents, London 1930. — Vgl. auch C. P. v. HOEK: Phantasienamen für Lösungs-, Verdünnungs- und Weichmachungsmittel in der Celluloselackindustrie (*Farben Ztg.* 31, 2885), A. NOLL (ebenda 33, 1534) sowie J. H. FRYDLENDER (*Kunststoffe* 1928, 225). — SEELIGMANN, ZIEKE, WOLFF, ZIMMER, SCHEIFELE, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. 4. Aufl. Berlin 1930.
Ernst Jacoby.

Lösungswärme. Die Wärmemenge, welche sich beim Auflösen einer Substanz in einer bestimmten Menge Lösungsmittel entwickelt, wird zweckmäßig auf *g-Mol.* (Mol) bezogen und in *Kcal.* angegeben; z. B. beträgt die Lösungswärme von 1 Mol $NaCl$ in 100 Mol H_2O (also 58,5 *g* $NaCl$ in 1800 *g* H_2O) —1,1 *Kcal.*

Literatur: LANDOLT-BORNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl., 1923, S. 1549 ff.
K. Arndt.

Löten bezweckt das Zusammenfügen von Metallteilen auf dem Wege, daß ein anderes Metall oder meist eine Metallegierung von niedrigerem Schmelzpunkt — das Lot — im geschmolzenen Zustande zwischen die zu verbindenden Stücke gebracht wird, die dann nach dem Erstarren des Lotes von diesem zusammengehalten werden. Hierbei wirkt aber das Lot häufig nicht etwa lediglich durch Adhäsion, also als reines „Klebemittel", es tritt vielmehr in vielen Fällen ein oberflächliches Legieren zwischen dem Lot und den zu verbindenden Metallen ein, wodurch die Vereinigung besonders fest wird.

Die Anforderungen, die an das Lot oder Lötmetall zu stellen sind, charakterisieren sich folgendermaßen: 1. Der Schmelzpunkt des Lotes muß niedriger liegen als der der zu vereinigenden Metalle, damit diese bei der eintretenden Erhitzung nicht selbst erweichen. 2. Das Lötmetall muß hinreichend dünnflüssig sein, um in die Fuge zwischen den zu vereinigenden Stücken gut und gleichmäßig einzudringen. 3. Das Lot muß mit den zu vereinigenden Metallen „binden", d. h. an ihnen sofort festhaften; es soll möglichst sich mit ihnen leicht legieren. 4. Das Lot muß im erstarrten Zustande eine genügende Festigkeit haben, um den an die Lötstelle bzw. an das ganze Stück im Gebrauch gestellten mechanischen Beanspruchungen zu widerstehen. 5. Sein Schmelzpunkt soll — das ist wichtig in gewissem Gegensatze zu Forderung 1 — so hoch liegen, daß bei Gebrauch des fertigen Stückes etwa auftretende Erhitzungen es nicht zum Erweichen bringen. 6. Wenn das gelötete Stück bei der Weiterverarbeitung noch Formänderungen auszuhalten hat (z. B. durch ein Biegen), so muß das Lot hinreichend reckbar sein, um hierbei nicht zu brechen. 7. In vielen Fällen ist darauf zu achten, daß zwischen dem Lötmetall und dem zu lötenden Material keine zu großen galvanischen Spannungen bestehen, die bei korrodierenden Einflüssen (durch Feuchtigkeit u. s. w.) Veranlassung geben könnten zur Bildung starker lokaler, die Korrosion fördernder galvanischer Elemente. 8. Erwünscht ist endlich in vielen Fällen, daß das Lot in seiner Farbe möglichst mit dem zu lötenden Metall übereinstimmt (insbesondere bei kunstgewerblichen und dergleichen Gegenständen).

Für die zu lötenden Metallteile liegt die unbedingte Notwendigkeit vor, daß sie an den zu lötenden Stellen eine völlig metallisch reine Oberfläche haben, also hier völlig frei von Oxyden u. s. w. sind. Da die meisten Metalle dieser Forderung ohne weiteres schwer genügen, sich außerdem beim Erhitzen auch auf zuvor blanken Metallflächen Oxydschichten bilden, müssen zu ihrer Erfüllung meist besondere Hilfsmittel angewendet werden, über die in Abschnitt 4 dieses Kapitels gesprochen wird.

Die Mannigfaltigkeit der oben mitgeteilten Forderungen an das Lötmetall hat dazu geführt, daß es eine ganze Reihe von verschiedenen Loten gibt, je nach den verschiedenen Zwecken und besonderer Betonung der einen oder andern Sonderforderung. Die Lote lassen sich einteilen in 3 große Gruppen:

1. die Weichlote, auch als Weißlote bezeichnet;
2. die Hartlote, auch als Streng- oder Schlaglote bezeichnet;
3. Speziallote, insbesondere die Lote für Edelmetalle.

1. Die Weichlote oder Weißlote, häufig nach dem meist in ihnen vorherrschenden Metall als Zinnlote bezeichnet, sind Lote mit niederem, meist unterhalb 300° liegendem Schmelzpunkt. Sie kommen also nicht in Betracht für Konstruktionen, die höheren Temperaturen ausgesetzt sind. Ihre Farbe und daher auch die der mit ihrer Hilfe hergestellten Lötstellen ist weiß. Ein großer Vorteil liegt in ihrer infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes einfachen Handhabung. Verwendung finden die Weichlote vor allem zum Löten von niedrig schmelzenden Metallen und Legierungen, also Zink, Zinn und deren Legierungen (Britanniametall), ferner auch für Messing, Kupfer, Weißblech, auch für schmiedbares Eisen, insbesondere für die meisten Klempnerarbeiten.

Reines Zinn findet in manchen Fällen Verwendung als Lötmetall für feine Zinngeräte, z. B. Apparate, die zur Herstellung von Drogen u. dgl. dienen. Das Metall wird dazu in Form von prismatischen Stäben, Granalien oder (für sehr feine Lötungen) auch von Zinnfolie angewendet.

Die weitaus meisten Weichlote sind Legierungen aus Zinn mit Blei. Zinn und Blei bilden miteinander ein bei 181° schmelzendes Eutektikum von der Zusammensetzung 64% Zinn und 36% Blei; diese Zusammensetzung ist also die am leichtesten schmelzende Zinn-Blei-Legierung (s. Legierungen, Bd. VII, 278). Sie findet infolgedessen auch eine sehr vielfache Verwendung als Lötmetall.

Außer der Legierung von dieser eutektischen Zusammensetzung finden für eine Reihe von Zwecken aus bestimmten Gründen noch Mischungen von Zinn und Blei in anderen Verhältnissen Anwendung als Lote. Diese Gemische haben dann aber naturgemäß keinen einheitlichen Erstarrungspunkt, sondern ein Erstarrungsintervall; außerdem werden sie erst bei höheren Temperaturen flüssig als das Eutektikum (s. Legierungen). Wegen der Giftigkeit des Bleies finden für Lötungen an Gefäßen, die in Berührung mit Nahrungs- und Genußmitteln kommen (z. B. Eß-, Trink- und Kochgeschirren, Konservenbüchsen), Lote Verwendung, die höchstens 10% Blei enthalten, also Gemische aus 90—95% Zinn und 10—5% Blei; der Schmelzpunkt dieser Legierung liegt bei etwa 220°. Für viele Klempnerarbeiten einfacherer Natur werden Lote gebraucht, in denen wegen des hohen Preises des Zinns der Gehalt an diesem Metall geringer genommen wird, als er in der eutektischen Zusammensetzung ist; so besteht das sog. gewöhnliche Schnellot aus gleichen Teilen Zinn und Bei; das Schmelzintervall dieser Legierung ist 220—181°. Wird der Bleigehalt noch höher genommen, so wird das Lot naturgemäß noch strengflüssiger und seine Handhabung daher schwieriger.

Nach Din 1707 werden die Zinn-Blei-Lote als „Lötzinn“ bezeichnet und nach dem Zinngehalt benannt; genormt sind die folgenden:

Benennung	Kurzzeichen	% Gehalt an Sn	% Gehalt an Pb	Verwendung
Lötzinn 25	*SnL* 25	25	75	Für Flammenlotung
„ 30	*SnL* 30	30	70	Für Bau- und grobe Klempnerarbeit
„ 33	*SnL* 33	33	67	Für Zink- und verzinkte Bleche
„ 40	*SnL* 40	40	60	Für Messing- und Weißblech
„ 50	*SnL* 50	50	50	„ „ „ „
„ 60	*SnL* 60	60	40	Für leichtschmelzende Metallgegenstände, feine Lötungen
„ 90	*SnL* 90	90	10	Bei gesundheitlichen Rücksichten

Antimon darf in diesen Loten höchstens im Verhältnis 3,6:54,5 zum Zinn enthalten sein; von Zink, Eisen, Arsen soll das Lötzinn technisch frei sein.

Für manche Zwecke ist es erwünscht, ein Lot zu haben, das einen noch tiefer liegenden Schmelzpunkt besitzt als das Eutektikum Zinn-Blei. Derartige Legierungen werden erhalten, wenn man dem Gemisch aus Blei und Zinn noch Wismut zufügt. Das ternäre Eutektikum, aus 52% Wismut, 32% Blei und 16% Zinn bestehend, schmilzt bei 96°; durch ein Heraufsetzen des Zinngehalts werden entsprechend höher

schmelzende Legierungen erhalten. Das normale Wismutlot besteht aus gleichen Teilen Zinn, Blei und Wismut. Auch Cadmium setzt die Schmelztemperaturen der Zinn-Blei-Legierungen noch weiter herab; solche Legierungen, ebenso wie Zinn-Blei-Wismut-Cadmium-Legierungen werden daher auch als Lötmetalle verwendet; Näheres über die Schmelzpunkte solcher Legierungen s. Leichtflüssige Legierungen, Bd. VII, 302.

Die Herstellung der Weichlote geschieht allgemein in der Art, daß die zu vermischenden Metalle im Tiegel zusammengeschmolzen, gut verrührt und dann in eisernen Formen zu Stangen vergossen werden.

An Gegenständen aus Kupfer, Bronze oder Messing wird wegen der abstechenden weißen Farbe die Lötnaht häufig verkupfert oder vermessingt.

2. ***Hartlote***, auch als Schlaglote oder Strenglote bezeichnet, sind in den meisten Fällen Legierungen aus Kupfer und Zink, manchmal noch mit Zusätzen anderer Metalle, vor allem von Silber; sie gehören also meist zu den als „Messing" bezeichneten Legierungen. Sie unterscheiden sich von den Weichloten vor allem durch ihren viel höher liegenden Schmelzpunkt, dann aber auch dadurch, daß sie bei genügend hohem Kupfergehalt eine gelbe Farbe haben, also bei Lötungen von Messing und Bronze nicht so sehr oder gar nicht in der Farbe von dem zu lötenden Metall abweichen. Sie finden Verwendung zum Löten von Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber, Eisen, Stahl und auch von Silber.

In Betracht kommen in gewöhnlichen Messingloten Kupfergehalte von etwa 40 bis herauf zu 55 und gelegentlich noch mehr Prozent. Der Schmelzpunkt liegt umso höher, je höher der Kupfergehalt ist; andererseits aber ist das Lot umso besser reckbar, je höher der Kupfergehalt ist, so daß bei Lötungen an Stücken, die noch nachträglich Formveränderungen auszuhalten haben, der Kupfergehalt höher zu wählen ist. Sind Teile aus Messing mit Hartlot zu löten, so muß dieses einen geringeren Kupfergehalt haben als das zu lötende Material. Sind an einem Stück mehrere Lötungen nacheinander auszuführen und wird bei den späteren Lötungen die erste wieder miterwärmt, so muß für die zweite Lötung eine Legierung von geringerem Kupfergehalt genommen werden, um hier nicht ganz den Schmelzpunkt der ersten Lötung zu erreichen, was sonst eine Gefährdung dieser Lötung bedeuten würde.

Nach Din 1711 werden folgende Arten von Schlaglot (Hartlot) unterschieden, wobei für Kupfer- und Zinkgehalt Abweichungen von $\pm 1\%$ zulässig sind:

Benennung	Kurzzeichen	% Gehalt		Schmelzp °C	Verwendung
		Cu	*Zn*		
Schlaglot 42	Msl 42	42	Rest	820	Für Messing $Cu > 60\%$
„ 45	Msl 45	45	„	835	Für 2. und 3. Lötung von Messing $Cu \geq 67\%$
„ 51	Msl 51	51	„	850	Für Kupferlegierungen mit $Cu \geq 68\%$
„ 54	Msl 54	54	„	875	Wie Msl 51 und für Kupfer, Bronze, Rotguß, Eisen

Zusatz von Silber zum Hartlot ergibt zähere Lote, insbesondere wenn es sich um solche niedrigerer Schmelzpunkte handelt; nach Din 1710 sind folgende Silberlote genormt, wobei Kupfer- und Zinkgehalt um $\pm 1\%$ abweichen darf, wodurch aber der Silbergehalt nicht herabgesetzt werden darf:

Benennung	Kurzzeichen	% Gehalt			Schmelzp °C	Lieferart
		Cu	*Zn*	*Ag*		
Silberlot 4	Agl 4	50	46	4	855	Körner
„ 9	Agl 9	43	48	9	820	Körner
„ 12	Agl 12	36	52	12	785	Körner
„ 8	Agl 8	50	42	8	830	Streifenlot
„ 25	Agl 25	40	35	25	765	Streifenlot
„ 45	Agl 45	30	25	45	720	Streifenlot

Silberlote finden z. B. in der Flugzeugindustrie Verwendung.

3. ***Speziallote*** sind Lote, die wie die Schlaglote einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die Weichlote, aber wegen der Verwendung für Spezialzwecke anders legiert sind als die Hartlote.

Ohne weiteres abzuleiten von den gewöhnlichen Hartloten sind die Neusilber- oder Argentanlote, die sowohl zum Löten von Neusilber (s. d.) wie auch zum Löten von anderen Metallen, insbesondere von Stahl und Eisen, dann dienen, wenn die Lötungen besonders fest sein sollen. Die Farbe der Neusilberlote ist weiß. Ihre Zusammensetzung wechselt, da die Herstellung für Neusilberlötungen oft in der Weise geschieht, daß Abfälle des zu lötenden Materials mit einem Zuschlag von Zink verschmolzen werden. Als Beispiele für Neusilberlote sind zu nennen:

Kupfer %	Zink %	Nickel %	
35	57	8	Leichter flussiges Lot
38	50	12	Schwerer flüssiges Lot, besonders auch für Eisen- und Stahllötungen

Einer besonderen Erwähnung bedarf die Frage des Lötens von Aluminium. Nach L. Rostowsky (Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, Blatt G 3) hat man die Wahl zwischen aluminiumreichen, schwerer fließenden und aluminiumarmen oder -freien, leicht fließenden Schwermetalloten. Die ersteren haben den Vorteil, daß die Lötstellen keinen Anlaß zu vorzeitiger Korrosion geben, sind aber schwerer zu handhaben; die leichter fließenden Schwermetallote haben diesen Nachteil nicht, die Beständigkeit solcher Lötstellen gegen korrodierende Einflüsse ist aber geringer. Die aluminiumreichen Lote enthalten 70—95% *Al* und Zusätze von Kupfer, Nickel, Silber und verschiedenen anderen Metallen, die niedrigschmelzenden Lote bestehen dagegen in der Hauptsache aus Zink oder Zinn und haben Zusätze von Cadmium, Blei und Wismut; Aluminium ist entweder gar nicht oder bis höchstens 20% darin enthalten.

Zum Löten von Silber finden Verwendung Legierungen von Silber mit Kupfer oder mit Kupfer und etwas Zink als Silberhartlote, so beispielsweise die Legierungen:

80% *Ag*	20% *Cu*	— % *Zn*	*Schmelzp.* etwa 800°, sehr zahe
50% „	35% „	15% „	Leichter flüssig, noch gut dehnbar, sehr weiße Farbe
66% „	24% „	10% „	Sehr fest

Als leichter flüssige, aber auch sprödere sog. Silberweichlote verwendet man ähnliche Legierungen, jedoch mit höherem Zinkgehalt, manchmal noch unter Zusatz von Zinn, so z. B.

48% *Ag*	32% *Cu*	15% *Zn*	5% *Sn*
35% „	35% „	30% „	— % „

Die letzte Legierung ist aber bereits sehr spröde.

Bei Goldloten ist meist besonders wichtig die Forderung, daß das Lot in der Farbe möglichst dem zu lötenden Golde gleich ist. Entsprechend den verschiedenen Farbtönen der verschiedenen Feinheitsgrade des Goldes verwenden daher die Goldarbeiter verschiedene Goldlote, die Legierungen aus Gold, Silber und Kupfer sind.

75% *Au*	16% *Ag*	9% *Cu*	Fur Gold vom Feingehalt 750
55% „	32% „	13% „	Fur Gold vom Feingehalt 750, leichter schmelzbar
66% „	17% „	17% „	Fur Gold vom Feingehalt 583
25% „	50% „	25% „	Fur Gold geringeren Feingehalts

Von anderer Seite (G. Grube und L. Nowack, Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, Blatt N 5) werden angegeben:

Fur gute Qualitäten	62,5% *Au*	22,5% *Ag*	15% *Cu*
Für mittlere Qualitäten	50% „	30% „	20% „
Für geringe Qualitäten	42,5% „	32,5% „	25% „

Um an Goldwaren in den Lötungen den gleichen Feingehalt zu haben wie in dem eigentlichen Material, wird vielfach mit einem Goldlot gearbeitet, das die gleiche Menge Feingold enthält wie das zu lötende Gold; um dann einen genügend

niedrigen Schmelzpunkt zu erhalten, müssen Zusätze von Cadmium oder von Zinn gegeben werden. Derartige Lote sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Gold %	Silber %	Kupfer %	Cadmium %	Zinn %	Zink %	Für Goldwaren vom Feingehalt
50	20	20	10	–	–	500
50	–	35	–	10	5	
58,5	11,5	18,5	11,5	–	–	584
58,5	3	24,4	–	2	12,2	
75	3	10	12	–	–	750
75	5,5	12	–	2	5,5	
80	4	10	–	2	4	800

Zur Erzielung besonders dünnflüssiger Goldlote wird gelegentlich auch etwas Zink (bis zu etwa 5%) zugesetzt.

Lötungen von Platin kommen kaum in Betracht, da man Platin besser schweißt.

4. Hilfsmittel beim Löten und Ausführung der Lötungen. Um die miteinander zu verlötenden Flächen von Metallstücken in der erforderlichen Art frei von oxydischen und anderen nichtmetallischen Überzügen zu erhalten, ist eine besondere Vorbehandlung der Flächen nötig. Ein Abschaben u. dgl. bewirkt oft nicht die genügende Reinheit, ferner bildet sich häufig während der Lötarbeit infolge der Erhitzung sehr schnell eine neue hindernde Oxydhaut. Es werden daher beim Löten besondere Stoffe verwendet, die eine lösende oder eine reduzierende Wirkung auf die vorhandenen oder sich bildenden Oxyde ausüben und häufig außerdem beim Lötprozeß eine Schutzschicht auf dem Metall bilden; dies sind die Lötmittel.

Für Lötungen mit Weichlot sind solche Lötmittel: *a)* Salzsäure (für Lötungen von Zinn und Zink); *b)* Kolophonium (für Lötungen von Blei); *c)* Salmiak in Stücken; *d)* Lötwasser, eine Lösung von 27 Tl. Chlorzink (säurefrei) und 11 Tl. Salmiak in 62 Tl. Wasser. Lötsalz ist ein Gemisch aus gleichen Teilen Chlorzink und Salmiak, von dem bei Lötungen jeweils etwas in Wasser gelöst wird; *e)* Lötfette sind im heißen Zustande hergestellte Mischungen aus Talg und Kolophonium mit etwas Salmiakzusatz.

Außer diesen gibt es noch eine große Anzahl von Lötmitteln, die unter verschiedenen Bezeichnungen Gemische ähnlicher Art wie die genannten darstellen, denen aber noch andere Zusätze beigegeben wurden; so ist besonders beliebt ein Glycerinzusatz; ferner werden manche Lösungen durch Versetzen mit Bindemitteln der leichteren Handhabung wegen in einen teigartigen Zustand übergeführt. Weiter ist bei manchen Erzeugnissen dem Lötmetall bereits ein Lötmittel (in fester Form) zugesetzt, beispielsweise dadurch, daß das Lötmetall statt in Stäbchen in Röhrchenform hergestellt wird und daß das Röhrchen dann eine Füllung aus dem Lötmittel enthält (z. B. Fludor, das außer dem Lot 30% Zinkchlorid enthält; Tinol enthält Metallpulver, Salmiak, Glycerin).

Zur Erzeugung der erforderlichen Wärme dient bei Lötungen mit Weichlot meist der Lötkolben, ein hammerartiger, mit Spitze versehener, vor dem Gebrauch zu erhitzender Kupferkörper; bei schwerer schmelzenden Metallen nimmt man statt dessen auch unmittelbar eine Flamme (Lötrohr, Lötlampe oder auch Gebläse). Bei der Tauchlötung werden die zu verbindenden Teile in ein Bad aus dem geschmolzenen Lot eingetaucht.

Für das Löten mit Hartlot kommen als Lötmittel meist Borax oder Salze mit ähnlicher Lösungsfähigkeit für Metallverbindungen in Betracht. Besonders zu nennen sind: *a)* Gepulverter, von seinem Krystallwasser befreiter Borax oder auch Borax, der mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt wurde; *b)* Gemische von Borax mit Kaliumcarbonat; *c)* Gemische von Borax mit Borsäure (Borsäure-Wasserglas);

d) Kryolith, fein gepulvert, allein oder im Gemisch mit Ammoniumphosphat; *e)* Gemische von Quarzsand mit Soda oder auch Glas, für Lötungen, bei denen sehr hohe Temperaturen vorkommen, z. B. bei Eisen und Stahl.

Neben einer Reihe noch anderer Gemische, meist auf einer der genannten Grundlagen noch mit einem Zusatz von Salmiak, Blutlaugensalz u. s. w., findet auch noch Verwendung das Hartlötwasser, ein Gemisch aus gleichen Raumteilen Alkohol und Phosphorsäure.

Die Ausführung der Hartlötungen geschieht in der Weise, daß die zu lötenden Flächen mit dem Lötmittel bestrichen werden und nach einem Erhitzen mit dem Lötrohr oder dem Gebläse das Hartlot in Form von Granalien, Schnitzeln oder Pulver auf sie aufgebracht wird, worauf man das Lot zum Schmelzen bringt und die Stücke zusammenpreßt.

Für Aluminiumlötungen (s. o.) werden bei Verwendung von hochaluminiumhaltigem Lot geschmolzene Halogenide der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle als Flußmittel benutzt (Sudal, Bd. I, 257, ist nicht mehr im Handel); beim Arbeiten mit Schwermetallot wird die Oxydhaut des Metalls durch Zerreiben im fließenden Lot zerstört (nach ROSTOWSKY) Kolbenlötung ist nur anwendbar bei der letzteren Art und kleinen Stücken, sonst muß stets mit Lötlampe oder Schweißbrenner gearbeitet werden.

Literatur: GEORG BUCHNER, Hilfsbuch für Metalltechniker. 2. Aufl, Berlin 1916. – Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle, Berlin 1927. *E. H. Schulz.*

Lovan (QUEISSER & CO, Hamburg) ist eine stark fettende gelbe Salbengrundlage, bestehend aus Wollfett und gereinigten Mineralölen, die bis zu 300% Wasser aufzunehmen vermag. *Dohrn.*

Luft, flüssige. Die Luft ist in der Nähe der Erdoberfläche ein Gasgemisch, das im trockenen Zustande folgende Zusammensetzung hat:

Zahlentafel 1.
Zusammensetzung der Luft.

Gas	*Vol.-%*	*Gew.-%*
Sauerstoff	20,93	23,1
Stickstoff	78,03	75,6
Kohlensäure	0,03	0,046
Wasserstoff	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Argon	0,932	1,285
Neon	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Helium	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
Krypton	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$
Xenon	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-5}$

Diese Zusammensetzung ist, wie zahlreiche Messungen beweisen, an allen Stellen der Erde nahezu dieselbe. Für den Sauerstoffgehalt fand HEMPEL im Jahre 1886 als Mittelwerte aus 203 an verschiedenen Orten gleichzeitig ausgeführten Messungen: Dresden 20,90 *Vol.-%*, Bonn 20,922%, Tromsö (Norwegen) 20,92%, Cleveland (Nordamerika) 20,933% und Para (Brasilien) 20,89%. Als wahrscheinlichsten Wert gibt HEMPEL 20,93% an. Es scheinen jedoch Schwankungen von 20,4–21,0% vorzukommen. BUNSEN fand bei einer Reihe von Luftanalysen 20,85–20,97% Sauerstoff. REGNAULT beobachtete in Paris Schwankungen zwischen 20,913 und 20,999% und in Berlin von 20,908–20,998%. Die niedrigsten Werte fand er in sehr heißen Gegenden, u. zw. im Meerbusen von Bengalen 20,46%, am Ganges, der zur Zeit einer ausbrechenden Cholera viele faulende Stoffe enthielt, 20,39% und im Hafen von Algier 20,40–20,42%. Auch LEWY stellte in der Nähe der Gangessümpfe einen Sauerstoffgehalt der Luft von nur 20,4% fest.

In der Nähe großer Fabriken und namentlich bei Menschenansammlungen in geschlossenen Räumen kann der Sauerstoffgehalt der Luft noch wesentlich weiter sinken, wobei in der Regel der Gehalt an Kohlensäure oder auch an Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und anderen Verunreinigungen zunimmt. A. GAUTIER fand in der Straßenluft von Paris 10–20 *mg* Kohlenoxyd je 1 m^3. Eine gefährliche Verunreinigung ist das Acetylen, das bei verflüssigter sauerstoffreicher Luft schon öfters zu Explosionen geführt hat.

Sehr stark schwankt der in Zahlentafel 1 nicht berücksichtigte Wasserdampfgehalt der Luft, der von den Witterungsverhältnissen abhängt und unter Atmosphärendruck bei 10° höchstens 1,2 *Vol.-%* und bei 20° höchstens 2,3 % betragen kann.

Die thermischen Eigenschaften der Luft, die für die Verflüssigung von Bedeutung sind, sind im wesentlichen durch ihre Hauptbestandteile Sauerstoff und Stickstoff bedingt und liegen entsprechend ihrer Zusammensetzung denen des Stickstoffs näher. Bei niedrigen Drucken und nicht zu tiefen Temperaturen kann das spezifische Volumen v der Luft sehr angenähert nach dem idealen Gasgesetz

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{R(273{,}2 + t)}{p}$$

berechnet werden, worin R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, *t* die Temperatur in Celsius-Graden und p den Druck bedeutet. Bei 1 *Atm.* (760 *mm Hg*) und 0° errechnet sich z. B. v = 22,414 *l*/Mol = 0,7742 *m³/kg*, während die Messung v = 22,400 *l*/Mol = 0,7737 *m³/kg* ergibt. Bei höheren Drucken zeigen sich jedoch erhebliche Abweichungen, u. zw. sinkt das spezifische Volumen bei Temperaturen unter 78° (BOYLE-Temperatur) mit zunehmendem Druck zunächst umsomehr unter den aus dem idealen Gasgesetz errechneten Wert, je tiefer die Temperatur liegt. Bei noch höheren Drucken kann jedoch v wieder größer werden, als dem idealen Gasgesetz entspricht. Oberhalb 78° steigt v bei höheren Drucken schon von Anfang an über den nach der obigen Gleichung errechneten Wert an.

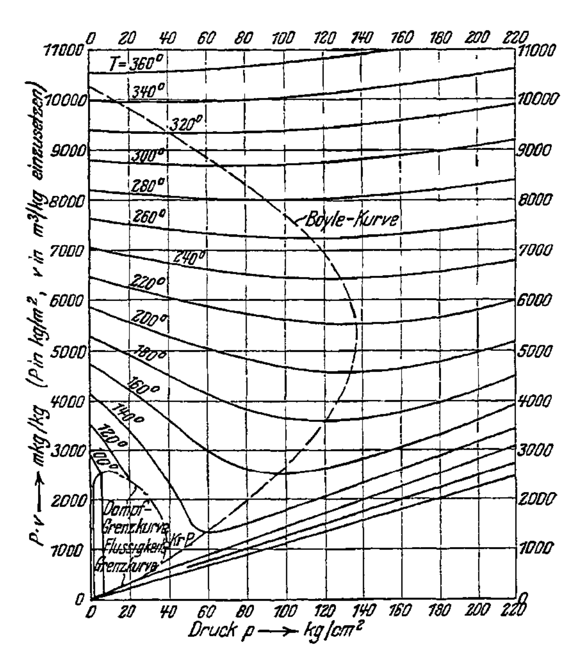


Abb. 190. Pv, p-Diagramm fur 1 *kg* Luft.

Die Abweichungen vom idealen Gaszustand kommen besonders deutlich in Abb. 190 zum Ausdruck, in der p v abhängig von p aufgetragen ist. Die durch die ausgezogenen Linien dargestellten Kurven konstanter Temperatur zeigen hier eine sehr deutliche Abweichung von dem geradlinigen horizontalen Verlauf, der sich bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes ergeben müßte.

Zahlentafel 2.
Spezifische Wärme c_p von 1 *kg* Luft.

Temperatur in Graden	Druck in *kg/cm²*			
	0	50	100	200
50	0,241	0,258	0,274	0,301
0	0,241	0,270	0,299	0,343
− 50	0,241	0,294	0,357	0,387
− 100	0,241	0,370	0,518	0,428
− 130	0,241	1,150	0,617	0,441

Diese Abweichungen vom idealen Gasgesetz kommen auch im Verhalten der spezifischen Wärme c_p (d. i. der Wärmemenge, die der Mengeneinheit des betrachteten Stoffes bei einer Temperaturerhöhung um 1° unter gleichbleibendem Druck p zugeführt werden muß) zum Ausdruck. Während c_p bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes bei einer gegebenen Temperatur vom Druck unabhängig sein müßte, nimmt c_p in Wirklichkeit, wie vorstehende Zahlentafel zeigt, bei höheren Drucken erheblich höhere Werte als beim Druck p = 0 an.

Für die nachfolgenden Betrachtungen ist das thermische Verhalten der Luft bei Drucksenkungen, die adiabatisch, d. h. ohne Wärmezu- oder -abführung, verlaufen, besonders wichtig. Technisch wird eine solche Drucksenkung entweder in

einer Expansionsmaschine bewirkt, in der das Gas unter Arbeitsabgabe an einen Kolben entspannt wird, oder durch Drosselung in einem Ventil. Da die bei der adiabatischen Entspannung in einer Expansionsmaschine geleistete Arbeit dem Energievorrat des Gases entzogen wird, so muß sich das Gas hierbei beträchtlich abkühlen. Bei einer Ausgangstemperatur von 17⁰ würde z. B. die Temperatur um 103⁰, wenn Luft von 5 *ata* aus, und um 204⁰ sinken, wenn sie von 70 *ata* aus in einer Expansionsmaschine verlustfrei auf Atmosphärendruck entspannt würde.

Während bei einer solchen „Entspannung unter äußerer Arbeitsleistung" die Temperatursenkung durch die Abweichungen vom idealen Gaszustand nur wenig beeinflußt wird, ist die bei der Drosselung beobachtete Temperaturänderung, die als THOMSON-JOULE-Effekt bezeichnet wird, allein auf diese Abweichungen zurückzuführen. Denn ein ideales Gas leistet bei der Drosselung keinerlei Arbeit, behält also seinen Energievorrat ungeändert bei und hat daher vor und nach der Drosselung dieselbe Temperatur. Ein reales Gas hat hingegen bei der Drosselung sog. „innere Arbeit" gegen die inneren Kräfte, mit denen die Moleküle sich gegenseitig anziehen, zu leisten, da die bei der Drosselung eintretende Volumzunahme nur unter Überwindung dieser Kräfte möglich ist. Außerdem wird die Temperatur des Gases noch dadurch beeinflußt, daß die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um die Mengeneinheit des Gases zur Drosselstelle heranzubringen, meist etwas größer ist als die entsprechende Arbeit, welche nach der Drosselung zurückgewonnen wird. Dieser zweite Einfluß wirkt fast stets im Sinne einer Temperaturerhöhung, die aber meist hinter der Abkühlung durch die beschriebene „innere Arbeitsleistung" erheblich zurückbleibt. Bei der Drosselung der Luft tritt daher im technisch wichtigen Temperaturbereich und Druckbereich fast stets eine Abkühlung ein, die bei 15⁰ und niedrigen Drucken etwa $^1/_4{}^0$ je 1 *at* Drucksenkung beträgt, mit sinkender Temperatur aber erheblich zunimmt, mit steigendem Druck hingegen abnimmt. Abb. 191 zeigt die gemessenen Werte des THOMSON-JOULE-Effektes für je 1 *at* Drucksenkung (sog. „differentialer" THOMSON-JOULE-Effekt) nach den Messungen von VOGEL (Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, H. 108/109, **1911**), F. NOELL (ebenda H. 184, **1916**) und H. HAUSEN (ebenda H. 274, **1926**). Nur bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Drucken, wo die Luft zum größten Teil flüssig ist (Abb. 191 links unten), und bei sehr hohen Temperaturen, die weit außerhalb des dargestellten Bereiches liegen, tritt an Stelle der sonst beobachteten Abkühlung eine Erwärmung auf. Die beiden Temperaturen, bei denen für einen gegebenen Druck der Übergang von der Erwärmung zur Abkühlung (die sog. „Inversion") stattfindet, werden als obere und untere

Abb. 191. Differentialer THOMSON-JOULE-Effekt.

Zahlentafel 3.
Integraler THOMSON-JOULE-Effekt der Luft bei Entspannung auf Atmosphärendruck.

Anfangstemperatur		Abkuhlung beim Anfangsdruck von		
T	t⁰	50	100	200 *ata*
288⁰	+15⁰	11,6⁰	22,5⁰	39,0⁰
253⁰	−20⁰	16,0⁰	30,8⁰	55,0⁰
223⁰	−50⁰	21,4⁰	42,7⁰	71,5⁰

Inversionstemperaturen bezeichnet. Die Abkühlung, welche bei Abdrosselung von einem höheren Anfangsdruck aus bis auf Atmosphärendruck (sog. „integraler" THOMSON-JOULE-Effekt) beobachtet wird, ist aus Zahlentafel 3 zu entnehmen.

Physikalisches Verhalten der Luft und ihrer Bestandteile bei der Verflüssigung.

Gase oder Gasgemische lassen sich innerhalb eines gewissen Druck- und Temperaturbereiches durch Entziehung einer bestimmten Wärmemenge, der „Verdampfungswärme", verflüssigen. Bei Gasen, die nur aus einem einzigen Stoff bestehen, entspricht jedem Druck eine bestimmte Verflüssigungstemperatur, die sich von Beginn bis zum Ende der Verflüssigung nicht ändert. Steht das Gas unter Atmosphärendruck, so verflüssigt es sich bei der „Siedetemperatur". Die höchste Temperatur, bei der es sich gerade noch verflüssigen läßt, heißt kritische Temperatur, der zugehörige Druck der kritische Druck. In diesem „kritischen Punkt" verflüssigt sich das Gas ohne Volumverminderung; auch ist hier die „Verdampfungswärme" gleich Null. Soll ein Gas, dessen kritische Temperatur tiefer als die Umgebungstemperatur liegt, beim kritischen Druck verflüssigt werden, so ist hiernach dem Gas nur für die Abkühlung bis zur kritischen Temperatur, nicht aber für die Verflüssigung selbst Wärme zu entziehen. Kühlt man ein Gas bei noch höheren Drucken unter die kritische Temperatur ab, so geht der gasförmige Zustand stetig in den flüssigen über, wobei wir jeden Zustand unterhalb der kritischen Temperatur als flüssig bezeichnen, bei dem der Druck gleich oder höher ist als der zur gleichen Temperatur gehörige Sättigungsdruck.

Nebenstehende Zahlentafel 4 enthält für die Bestandteile der Luft die Werte der Siedetemperatur, der Verdampfungswärme bei der Siedetemperatur, der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes.

Zahlentafel 4.
Siedetemperaturen, Verdampfungswärmen und kritische Werte der in der Luft enthaltenen Gase.

Gas	Siedetemperatur t_s in Graden	Verdampfungswärme r *kcal/kg*	Kritische Temperatur t_k in Graden	Kritischer Druck p_k *kg/cm²*
O_2	— 182,95	50,92	— 118,8	51,4
N_2	— 195,8	47,65	— 147,1	34,6
CO_2	— 78,5 (fest)	134,5	+ 31,0	75,3
H_2O	+ 100,0	539,2	+ 374,0	225,0
H_2	— 252,74	108,5	— 239,9	13,2
Ar	— 185,7	37,6	— 122,4	49,6
Ne	— 245,9	etwa 16,0	— 228,7	27,8
He	— 268,88	6,0	— 267,9	2,34
Kr	— 151,7	27,4	— 62,5	56,1
X	— 109,1	24,0	+ 16,6	60,1

Als Gemisch mehrerer Gase verflüssigt sich die Luft unter einem gegebenen Druck nicht bei gleichbleibender, sondern bei allmählich sinkender Temperatur. Dies erklärt sich daraus, daß von den beiden Hauptbestandteilen Sauerstoff und Stickstoff anfänglich der Sauerstoff, gegen Ende der Stickstoff sich in höherem Maße an der Verflüssigung beteiligt, daß also im Anfang die Siedetemperatur der Luft sich mehr der des Sauerstoffs, gegen Ende mehr der des Stickstoffs nähert. Unter Atmosphärendruck sinkt die Siedetemperatur der Luft während der Verflüssigung von $-192{,}0$ bis auf $-194{,}4^0$. Hierbei ist vorausgesetzt, daß der in der Luft enthaltene Wasserdampf und die Kohlensäure schon vorher abgeschieden sind und daß auf die Verflüssigung eines sehr kleinen, aus H_2, *He* und *Ne* bestehenden Gasrestes, dessen Siedetemperatur um $50-60^0$ tiefer liegt, verzichtet wird.

In Abb. 192 ist der Dampfdruck der Luft bei Beginn und Beendigung der Verflüssigung abhängig von der Temperatur aufgetragen. Der waagrechte Abstand der beiden Kurven bei einem beliebigen Druck stellt die Temperatursenkung während der Verflüssigung dar. Der höchste Punkt, in dem die beiden Kurven sich vereinigen, ist der kritische Punkt der Luft. Die kritische Temperatur liegt bei

— 140,7°, der kritische Druck bei 38,4 *kg/cm²*. Abb. 193 zeigt die Verdampfungswärme der Luft, die mit wachsender Temperatur abnimmt und bei der kritischen Temperatur verschwindet.

Aus der Geschichte der Gasverflüssigung. Da eine Reihe von Stoffen, wie Kohlensäure oder Ammoniak, die bei Umgebungstemperatur unter Atmosphärendruck gasförmig sind, sich durch Anwendung hoher Drucke (53 *ata* für Kohlensäure, 7,3 *ata* für Ammoniak bei 15°) verflüssigen lassen, versuchte man anfänglich auch die Luft sowie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und andere

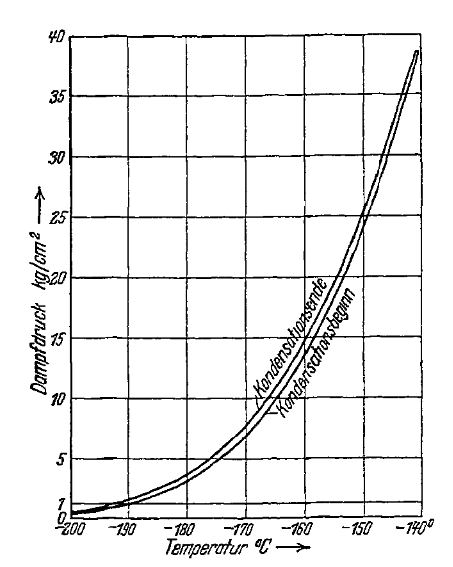


Abb. 192 Dampfdruck der flüssigen Luft

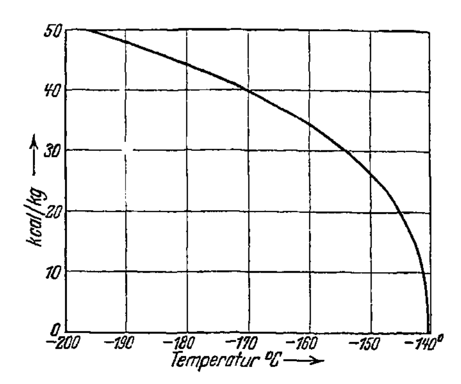


Abb. 193 Verdampfungswärme von 1 *kg* flüssiger Luft.

Gase allein durch Druckerhöhung oder mit Druckerhöhung und verhältnismäßig nur geringer Abkühlung in den flüssigen Zustand überzuführen. So versuchte z. B. PERKINS 1823 Luft durch einen Druck von 1000—1200 *Atm.* zu verflüssigen. FARADAY, der ebenfalls schon im Jahre 1823 vergeblich versuchte, Wasserstoff und Sauerstoff zu verflüssigen, veröffentlichte 1845 weitere umfassende Versuche, bei denen er hohe Drucke und Temperaturen bis — 110° benutzte. Es gelang ihm, alle damals bekannten Gase außer Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Wasserstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd und Methan zu verflüssigen. Da man glaubte, daß diese Gase ihrer physikalischen Natur nach überhaupt nicht verflüssigt werden können, bezeichnete man sie als „permanente“ Gase. Auch NATTERER, der nach einem Bericht von 1854 bei ähnlich tiefen Temperaturen den Druck bis auf 3600 *Atm.* steigerte, hatte nicht mehr Erfolg.

Obwohl schon früher FARADAY auf die Wichtigkeit tiefer Temperaturen für die Verflüssigung von Wasserstoff und Sauerstoff besonders hinwies, so konnte der Mißerfolg bei den „permanenten“ Gasen doch erst aufgeklärt werden, als ANDREWS 1863 durch seine Versuche an Kohlensäure die Erscheinungen des kritischen Zustandes entdeckt hatte. Er folgerte daraus, daß jedes Gas eine kritische Temperatur hat, oberhalb deren es durch noch so hohen Druck nicht verflüssigt werden kann, daß aber unterhalb dieser Temperatur verhältnismäßig niedrige Drucke zur Verflüssigung ausreichen.

Im Jahre 1877 gelang es endlich L. CAILLETET und R. PICTET, fast gleichzeitig und unabhängig voneinander, Sauerstoff und andere „permanente“ Gase zu verflüssigen. CAILLETET erzeugte die erforderliche tiefe Temperatur, indem er auf — 29° gekühlten und in einem Glasrohr auf 300 *Atm.* verdichteten Sauerstoff plötzlich entspannte. Die gebildete Flüssigkeit zeigte sich als Nebel oder Flüssigkeitsstaub im Innern des Glasrohres. PICTET kühlte verdichteten Sauerstoff zunächst durch zwei hintereinandergeschaltete Kältemaschinen etwas unter die kritische Temperatur ab.

In der ersten Stufe dieses Kältemaschinenprozesses erreichte er durch Verdampfen von Schwefeldioxyd eine Temperatur von — 65°, in der zweiten Stufe durch Kohlensäure, die nach Abkühlung durch das Schwefeldioxyd unter Druck verflüssigt und unter Vakuum (in festem Zustand) wieder verdampft wurde, eine Temperatur von — 130°. Als er den verdichteten Sauerstoff von dieser Temperatur aus durch ein Ventil entspannte, strömte ein Teil verflüssigt aus. Die von CAILLETET und PICTET gewonnenen Mengen Flüssigkeit betrugen jedoch nur wenige cm^3; auch konnten sie nicht kontinuierlich erzeugt werden. Das als „Kaskadenmethode“ bezeichnete Verfahren von PICTET, die tiefen Temperaturen durch Hintereinanderschalten mehrerer Kältemaschinen, die mit immer tiefer siedenden Kaltemedien betrieben werden, herzustellen, wurde später besonders von KAMERLINGH-ONNES ausgebaut und vervollkommnet. Die Kaskade von KAMERLINGH-ONNES in Leiden, die stündlich etwa 14 *l* flüssige Luft liefert und bis vor einigen Jahren noch den ganzen Bedarf des Leidener Laboratoriums deckte, erzeugt in der ersten Stufe mit Chlormethyl eine Temperatur von — 87°, in der zweiten Stufe mit Äthylen — 145° und in der dritten Stufe mit Sauerstoff — 193°. Hierbei dient der Verdampfer eines Zyklus als Kondensator für den nächsten Zyklus (Abb. 194). Die verwendeten Gase werden unter einem Druck von 3—17 *Atm.* verflüssigt und verdampfen unter einem absoluten Druck von weniger als 1/30 *Atm.* Das Kaskadenverfahren arbeitet im Prinzip mit einem günstigen Wirkungsgrad und liefert zugleich bei verschiedenen Temperaturen Kältebäder, die für wissenschaftliche Arbeiten sehr willkommen sind; es konnte aber seiner verwickelten Anordnung wegen keinen Eingang in die Praxis finden.

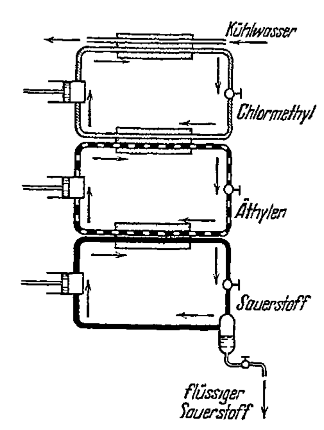


Abb. 194. Kaskadenverfahren.

Von weiteren Forschern, die Luft und andere sehr tief siedende Gase verflüssigt und ihre physikalischen Eigenschaften im flüssigen Zustande untersucht haben, sind WROBLEWSKY, OLSZEWSKY und DEWAR zu nennen. DEWAR gelang es im Jahre 1898, Wasserstoff zu verflüssigen.

Die Anwendung flüssiger Luft in der Technik hat zur Voraussetzung, daß man mit einer verhältnismäßig einfachen und kontinuierlich arbeitenden Einrichtung in einer gegebenen Zeit beliebige Mengen von Luft verflüssigen kann. Dies gelang zum ersten Male C. v. LINDE im Jahre 1895. Seine Erfindung bildete die Grundlage für die Technik der tiefsten Temperaturen, die heute zu großer Bedeutung gelangt ist. Das von ihm geschaffene Verfahren, das im nächsten Abschnitt näher erörtert wird, steht auch heute noch an erster Stelle in der Technik der Gasverflüssigung, ohne daß die schon in der ersten Veröffentlichung LINDES ausgesprochenen Grundgedanken irgend welche wesentliche Änderung erfahren konnten. Im Jahre 1902 gelang LINDE eine zweite Erfindung von grundlegender Bedeutung, die Zerlegung der flüssigen Luft durch Rektifikation, durch welche das wichtigste Anwendungsgebiet, die Gewinnung der Bestandteile der Luft und anderer Gasgemische in reiner Form, vor allem von Sauerstoff und Stickstoff, erschlossen wurde.

Neben dem Verfahren von LINDE hat noch ein anderes Luftverflüssigungsverfahren Eingang in die Technik gefunden, das CLAUDE im Jahre 1902 angegeben hat. Unter seinen Abarten ist das Verfahren von HEYLANDT an erster Stelle zu nennen.

Technische Luftverflüssigungsverfahren. I. Grundgedanken und Wirkungsweise. Die zur Abkühlung und Verflüssigung der Luft benötigte Kälte wird bei allen technischen Luftverflüssigungsverfahren durch Entspannung verdichteter Luft auf einen niedrigeren Druck erzeugt, wobei, wie S. 388 erörtert, die Temperatur sinkt. Bei LINDE wird das Gas durch einfache Abdrosselung in einem

Ventil, bei CLAUDE und HEYLANDT in einer Expansionsmaschine unter Leistung äußerer Arbeit entspannt. HEYLANDT läßt hierbei die Luft mit höherem Druck und höherer Temperatur in die Expansionsmaschine eintreten als CLAUDE. Die Verflüssigungstemperatur der Luft liegt jedoch so tief, daß sie im allgemeinen durch eine Entspannung von der Kühlwassertemperatur aus nicht erreicht werden kann. Die Temperaturerniedrigung wird daher vergrößert, indem man die Kälte derjenigen Gasmenge, welche bei der Entspannung nicht flüssig geworden ist, durch einen Gegenstromwärmeaustauscher auf das noch nicht entspannte komprimierte Gas überträgt, so daß die Entspannung schon mit tieferer Temperatur beginnt.

Luftverflüssigung nach LINDE. Die Erfindung C. v. LINDEs ist in dem *D. R. P.* 88824 vom 5. Juni 1895 mit bemerkenswerter Vollständigkeit und Klarheit beschrieben. Der Grundgedanke dieser Erfindung besteht darin, den bis dahin wegen seiner Kleinheit fast nicht beachteten THOMSON-JOULE-Effekt, der, wie erwähnt, bei Kühlwassertemperatur nur etwa $^1/_4{}^0$ je *Atm.* Drucksenkung beträgt, durch Kompression der Luft auf 200 *Atm.* bis auf etwa 40^0 zu steigern und diese Abkühlung mit dem Gegenstromwärmeaustausch zwischen der verdichteten und entspannten Luft zu vereinigen, wodurch der THOMSON-JOULE-Effekt zu einer ergiebigen Kältequelle bei sehr tiefen Temperaturen wird. In seinem Buch: „Aus meinem Leben und von meiner Arbeit“ (ein Auszug hiervon ist in den „Beiträgen zur Geschichte der Technik und Industrie“, Bd. 8, 1 [1918], bei Springer, Berlin erschienen) schreibt LINDE hierüber:

„Die Überlegung, daß bis zur Verflüssigung hinab dasselbe Verfahren anwendbar bleiben müsse, welches in den üblichen Kaltluftmaschinen zu Abkühlungen bis -60^0 reicht, wenn es nur gelange, solche aufeinanderfolgende Abkuhlungen in ihrer Wirkung zu summieren, fuhrte folgerichtig zu dem Gedanken, das durch Expansion abgekuhlte Gas im Gegenstrome dem zur nachsten Expansion gelangenden entgegenzufuhren und dadurch die Anfangstemperatur der nachfolgenden Expansion der Endtemperatur der vorausgehenden zu nahern ... Auch mir hatte zuerst die Absicht vorgeschwebt, als Kaltequelle die Abkuhlung zu verwenden, welche bei Expansion der Luft unter Leistung mechanischer (‚außerer‘) Arbeit bekannt war ... Es stellten sich jedoch solche Bedenken und Schwierigkeiten bezuglich Isolierung und Schmiermaterial ein, daß ich nach einer anderen Kältequelle Umschau hielt Durch die Kuhlwirkungen, wie sie bei Kohlensaure auch oberhalb der kritischen Temperatur noch erzielt wurden, war ich auf die Temperaturanderungen hingeleitet worden, welche schon im Jahre 1862 THOMSON und JOULE beim Ausstromen von Gasen infolge der inneren molekularen Arbeitsvorgange festgestellt hatten, wonach bei Luft eine Abkuhlung

$$\delta^0 = 0{,}29\,(p_2 - p_1)\left(\frac{273}{T_2}\right)^2 \qquad (1)$$

gefunden war, welche allerdings so geringfugig erschien, daß sie von technischer Seite ganz unbeachtet geblieben war.“

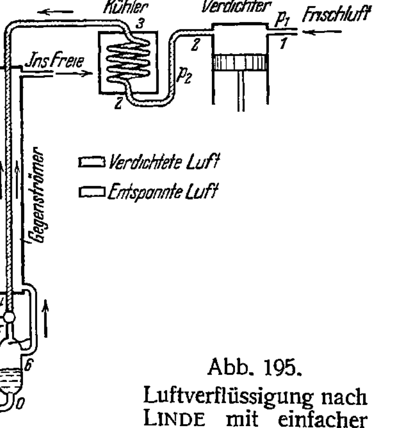


Abb. 195. Luftverflüssigung nach LINDE mit einfacher Entspannung.

Die einfachste Anordnung zur Durchführung des LINDEschen Luftverflüssigungsverfahrens zeigt Abb. 195. Zwischen *1* und *2* wird die bei Umgebungstemperatur angesaugte Luft von Atmosphärendruck p_1 auf den höheren Druck p_2 verdichtet, zwischen *2* und *3* die Kompressionswärme an Kühlwasser abgeführt, wobei die Luft nahezu die Kühlwassertemperatur annimmt. Hierauf wird die verdichtete Luft im Gegenstromwärmeaustauscher (im folgenden kurz Gegenströmer genannt) abgekühlt und zwischen *4* und *5* durch Drosselung in einem Ventil wieder auf den Anfangsdruck p_1 entspannt. Hierbei sinkt die Temperatur und im Beharrungszustande wird ein Teil der Luft verflüssigt. Der verflüssigte Teil wird bei *0* entnommen; der dampfförmig gebliebene Rest tritt bei *6* wieder in den Gegenströmer zurück, um sich dort möglichst vollständig wieder auf die Temperatur t_1 zu erwärmen, mit der die verdichtete Luft in den Gegenströmer eintritt.

In der Praxis wird die Verdichtung auf höhere Drucke stets in mehreren Stufen vorgenommen und schon nach jeder einzelnen Stufe die Kompressionswärme

an Kühlwasser abgeführt. Durch diese Zwischenkühlung werden zu hohe Kompressionsendtemperaturen vermieden und erheblich an Kompressionsarbeit gespart. Je mehr Stufen angewendet werden, umsomehr nähert man sich der isothermen Kompression (Verdichtung bei unveränderlicher Temperatur), bei der die Kompressionsarbeit für ein gegebenes Druckverhältnis den Kleinstwert aufweist. Dieser Kleinstwert kann genau genug nach der für ideale Gase geltenden Gleichung

$$L = RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1} \qquad (2)$$

berechnet werden, worin L die Verdichtungsarbeit für 1 Mol oder eine andere Mengeneinheit, z. B. 1 *kg* Luft, R die Gaskonstante für 1 Mol oder 1 *kg* und T_1 die absolute Temperatur bedeutet, bei der die Luft verdichtet wird. In der Praxis ist die effektive Kompressionsarbeit infolge der Abweichung von der isothermen Verdichtung und der Energieverluste im Kompressor durchschnittlich 1,6—1,7mal so groß als nach obiger Gleichung.

Wieviel Luft sich verflüssigen läßt, ist dadurch bestimmt, daß die mit der Luftverflüssigungseinrichtung gewonnene Kältemenge Q bei verlustfreiem Betrieb sich vollständig in der verflüssigten Luft vorfindet. Diese Kältemenge kann, wie aus einer Energiebilanz des LINDE-Prozesses folgt, aus dem THOMSON-JOULE-Effekt berechnet werden. Sie ist ebenso groß wie die Wärmemenge, die man der ganzen verarbeiteten Luftmenge zuführen müßte, wenn man sie schon unmittelbar vor Eintritt in den Gegenströmer von p_2 auf p_1 abdrosseln und beim Druck p_1 wieder auf die Ausgangstemperatur t_1 erwärmen wollte. Ist Δt die bei dieser Drosselung beobachtete Abkühlung und c_p die spezifische Wärme von 1 *kg* Luft beim Druck p_1, so ist hiernach die mit 1 *kg* verarbeiteter Luft erzeugte Kältemenge

$$Q = c_p . \Delta t. \qquad (3)$$

Für die Kälteleistung ist somit der Wert Δt des THOMSON-JOULE-Effektes am warmen Gegenströmerende maßgebend. Man hat also beim LINDE-Prozeß dadurch, daß die Drosselung in Wirklichkeit bei tieferer Temperatur und daher nach Zahlentafel 3 mit größerem THOMSON-JOULE-Effekt erfolgt, für die Größe der Kälteleistung keinen Gewinn. Der Gegenströmer beeinflußt nicht die Größe der Kälteleistung, sondern nur die Temperatur, bei welcher diese verfügbar wird.

Um möglichst wenig von dieser erzeugten Kältemenge zu verlieren, ist der Verflüssigungsapparat von einer Isolationsschicht, z. B. aus Schlackenwolle oder Glaswolle, umgeben, die nach außen durch einen Holzmantel begrenzt ist und das Eindringen von Wärme aus der Umgebung möglichst verhindern soll. Außerdem wird die wärmeübertragende Fläche des Gegenströmers so groß gewählt, daß die entspannte Luft am warmen Gegenströmerende nur etwa 1—2° kälter austritt, als die verdichtete Luft eintritt, und so nur wenig Kälte aus dem Apparat mit fortnehmen kann. Doch lassen sich diese Kälteverluste auch bei bester Ausführung der Apparate nicht vollständig vermeiden. Sie werden außerdem noch dadurch vergrößert, daß bei der Entnahme der flüssigen Luft ein kleiner Teil wieder verdampft. Diese Kälteverluste sind im allgemeinen umso kleiner, je größer der Apparat ist; sie betragen bei größeren Apparaten insgesamt etwa 10—15 % der erzeugten Kälte. Bezeichnet man diesen Bruchteil mit ξ, dann bleibt noch die Kältemenge $(1-\xi)\cdot Q$ zur Verflüssigung verfügbar. Da zur Verflüssigung von 1 *kg* Luft 98 *kcal.* an Kälte nötig sind, wenn die verdichtete Luft mit 15° in den Gegenströmer eintritt, so ist in diesem Falle die verflüssigte Luftmenge gleich $\frac{(1-\xi)\cdot Q}{98}$ *kg*.

In der Praxis kommt es darauf an, eine bestimmte Menge flüssiger Luft oder, da diese unmittelbar von der verfügbaren Kältemenge abhängt, eine bestimmte Kältemenge mit einem möglichst geringen Arbeitsaufwand zu erzeugen. Nun ersieht man aus Zahlentafel 3, daß bei einer gegebenen Anfangstemperatur die Drosselungsabkühlung der Druckdifferenz angenähert proportional ist; hingegen

wächst nach Gl. (2) der Arbeitsaufwand nur mit dem Logarithmus des Druckverhältnisses. Bei festgehaltenem Ansaugedruck p_1 wächst daher mit Steigerung des Kompressionsenddruckes die Kälteleistung und damit die verflüssigte Luftmenge rascher als der Arbeitsaufwand. Es ist daher vorteilhaft, einen möglichst hohen Kompressionsdruck zu wählen. Theoretisch wäre ein Druck von etwa 250 *Atm.* am günstigsten; ein Höchstdruck von 150—200 *Atm.* wird jedoch selten überschritten, da bei weiterer Erhöhung nur noch eine geringe Verbesserung zu erwarten wäre.

Man kann den Arbeitsaufwand durch 2 von LINDE angegebene Mittel: den Hochdruckkreislauf und die Vorkühlung noch weiter herabdrücken.

1. Hochdruckkreislauf. Aus der soeben durchgeführten Überlegung folgt z. B., daß die Kälteleistung angenähert gleich groß ist, wenn man von 150 auf 1 *Atm.* oder von 200 *Atm.* auf 50 *Atm.* abdrosselt, daß hingegen infolge der Abnahme des Druckverhältnisses von 150 auf 4 der Arbeitsaufwand sich auf 28% des ursprünglichen Wertes verringert. Es kann somit durch Erhöhung des unteren Druckes p_1 der Arbeitsverbrauch für 1 *kg* flüssige Luft erheblich herabgesetzt werden. Ein solcher Hochdruckkreislauf kann jedoch nicht mit der gesamten Luftmenge durchgeführt werden, da wenigstens so viel Luft vollständig entspannt werden muß, als dem Apparat unter Atmosphärendruck flüssig entnommen werden soll. Dieser Betrag erhöht sich noch dadurch, daß ein Teil der bei dem mittleren Druck flüssig gewonnenen Luft bei der Entspannung auf Atmosphärendruck wieder verdampft.

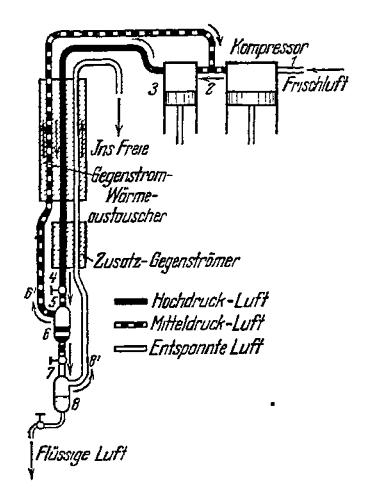


Abb. 196.
Luftverflüssigung nach LINDE mit Hochdruckkreislauf.

Abb. 196 zeigt das Schema einer Luftverflüssigungsanlage mit Hochdruckkreislauf, worin die Kompressorkühler der Einfachheit halber fortgelassen sind. Schwarz bedeutet die Hochdruckluft, schraffiert die Mitteldruckluft und weiß die entspannte Luft unter Atmosphärendruck. Zwischen *1* und *2* wird die unter Atmosphärendruck frisch angesaugte Luft auf den mittleren Druck p_2 komprimiert. Bei *2* vereinigt sich diese Luftmenge mit der aus dem Verflüssigungsapparat zurückkehrenden Mitteldruckluft und wird mit dieser gemeinsam zwischen *2* und *3* auf den hohen Druck p_3 verdichtet. Die Hochdruckluft wird hierauf im Gegenströmer durch zurückströmende Luft, welche zum Teil aus Mitteldruckluft, zum Teil aus vollständig entspannter Luft besteht, abgekühlt und dann zwischen *4* und *5* durch ein Ventil auf den Mitteldruck p_2 abgedrosselt. Ein Teil der Mitteldruckluft (*6'*) geht durch den Gegenströmer zum Kompressor zurück; der Rest, der sich im Gefäß *6* ganz oder größtenteils flüssig abgeschieden hat, wird durch das Ventil zwischen *6* und *7* bis auf Atmosphärendruck entspannt. Bei dieser zweiten Drosselung verdampft wieder ein Teil (*8'*), der durch den Gegenströmer zurückgeleitet wird; der andere Teil kann bei *8* dem Apparat flüssig entnommen werden. Eine Luftmenge, welche ebenso groß ist wie die im zweiten Drosselventil entspannte, vermehrt um die etwaigen Undichtheitsverluste, muß dem System in Gestalt der bei *1* eintretenden Frischluft wieder zugeführt werden.

2. Vorkühlung. Aus den bisherigen Betrachtungen ergab sich, daß für die Kälteleistung nur die Größe des THOMSON-JOULE-Effektes am warmen Gegenströmerende maßgebend ist, daß hingegen die größeren Werte der Abkühlung, die sich bei der tieferen Temperatur im Drosselventil einstellen, ohne Einfluß sind. Will man trotzdem die Zunahme des THOMSON-JOULE-Effektes mit sinkender Temperatur zu einer Vergrößerung der Kälteleistung ausnützen, so ist dies nur möglich, indem man mit Hilfe einer Kältemaschine oder einer anderen Kältequelle die Eintrittstemperatur in den Gegenströmer erniedrigt, d. h. die Luft vorkühlt. Erniedrigt man z. B. die Eintrittstemperatur auf -50^0, so ist der THOMSON-JOULE-Effekt und damit auch die Kälteleistung ungefähr doppelt so groß wie bei einer Eintrittstemperatur von $+15^0$. Hierzu kommt noch, daß der Vergrößerung der Kälteleistung eine Verringerung des Kältebedarfs von 98 auf 83 *kcal.* je 1 *kg* flüssige Luft gegenübersteht, da in der Verflüssigungseinrichtung selbst die zu verflüssigende

Luftmenge nicht von 15⁰, sondern nur noch von —50⁰ bis zur Verflüssigungstemperatur abzukühlen ist.

Die Kältemaschine selbst erfordert einen zusätzlichen Arbeitsaufwand, der aber im Verhältnis zum Gewinn an Kälteleistung gering ist, insbesondere wenn man auch die Kälte der aus dem Gegenströmer austretenden entspannten und noch ziemlich kalten Luft in einem vorgeschalteten Zusatzgegenströmer zur Vorkühlung mit ausnutzt.

Die erhebliche Ersparnis an Arbeit, die sich durch den Hochdruckkreislauf und durch die Vorkühlung erzielen läßt, ist aus Zahlentafel 5 ersichtlich, in der der effektive Arbeitsaufwand für 1 *kg* flüssige Luft unter der Annahme eingetragen ist, daß die effektive Kompressionsarbeit das 1,7fache der isothermen Verdichtungsarbeit und die Kälteverluste 15 % betragen.

Zahlentafel 5. Berechneter Arbeitsaufwand zur Verflüssigung von 1 *kg* Luft nach dem Verfahren von LINDE.

t_1 = Eintrittstemperatur der verdichteten Luft in den Gegenströmer;
p_1 = niedrigster Druck = 1 *ata* gesetzt;
p_2 = mittlerer Druck bei Hochduckkreislauf;
p_3 = höchster Druck

Betriebsart	t_1 Grad	p_2 *ata*	p_3 *ata*	Arbeit für 1 *kg* flüssige Luft in *PSh/kg*	Bemerkungen
1. Ohne Vorkühlung:					
Einfache Entspannung . .	15	—	50	8,46	
„ „ . .	15	—	100	5,17	
„ „	15	—	200	3,38	
Hochdruckkreislauf . . .	15	50	200	1,83	20% der gesamten Luftmenge auf 1 *ata* entspannt.
2. Mit Vorkühlung:					
Einfache Entspannung . .	—50	—	200	1,63	
Hochdruckkreislauf . . .	—50	50	200	1,07	35% der gesamten Luftmenge auf 1 *ata* entspannt.

Verfahren von HAMPSON. Dieses Verfahren entspricht im Grundgedanken genau dem Verfahren von LINDE mit einfacher Entspannung und ohne Vorkühlung und unterscheidet sich von diesem, abgesehen von unwichtigeren konstruktiven Einzelheiten, nur durch die besondere Gestaltung des Gegenströmers. Einen solchen Verflüssigungsapparat führte HAMPSON zum ersten Male am 21. März 1896 in den OXYGEN-WERKEN von BRIN in London vor. Die Einzelheiten des HAMPSON-Verflüssigers, der als handlicher Laboratoriumsapparat viel benutzt wurde, sollen im Kapitel „Konstruktive Gestaltung der Luftverflüssigungsapparate“, S. 400, näher besprochen werden.

Luftverflüssigung nach CLAUDE. Wie schon erwähnt, entspannt CLAUDE den größten Teil der verdichteten Luft in einer Expansionsmaschine unter Leistung äußerer Arbeit, wobei sich die Luft erheblich stärker abkühlt als bei Abdrosselung in einem Regulierventil. Man kann z. B. bei einer Ausgangstemperatur von —100⁰ mit verlustfreier Entspannung in einer Expansionsmaschine von 40 *ata* bis auf Atmosphärendruck theoretisch die zwischen —192⁰ und —194⁰ liegende Verflüssigungstemperatur der Luft und die Verflüssigung von 15 % der entspannten Luftmenge erreichen, während bei Abdrosselung vom gleichen Anfangszustand aus die Temperatur nur um 29⁰ sinken würde. Die früheren Versuche anderer Experimentatoren mit Expansionsmaschinen waren hauptsächlich daran gescheitert, daß bei den tiefen Temperaturen alle damals bekannten Schmiermittel erstarrten. Auch CLAUDE, der schließlich im Petroläther ein geeignetes Schmiermittel fand, hatte anfänglich keinen Erfolg, da sich eine Verflüssigung im Expansionszylinder selbst wegen der dabei auftretenden Flüssigkeitsschläge und der unverhältnismäßig hohen

Kälteverluste als praktisch undurchführbar erwies. CLAUDE wandte daher den Kunstgriff an (*D. R. P.* 192594), die im Expansionszylinder erzeugte Kälte auf eine andere noch nicht entspannte Luftmenge zu übertragen, die sich hierdurch bei höherer Temperatur verflüssigt, als dies unter Atmosphärendruck möglich wäre. Diese Luftmenge wird nach ihrer Verflüssigung durch ein Ventil entspannt. Beim CLAUDEschen Luftverflüssigungsverfahren wird somit die Entspannung in einer Expansionsmaschine nicht ausschießlich, sondern nur in Verbindung mit der Drosselung benutzt.

In Abb. 197 ist die Betriebsweise einer CLAUDEschen Luftverflüssigungsanlage schematisch dargestellt. Die starke schwarze Linie bedeutet die verdichtete, die Doppellinie die entspannte Luft. Die vom Kompressor angesaugte Luft wird zwischen *1* und *3* vom Atmosphärendruck p_1 auf den hohen Druck p_3 verdichtet und hierauf zunächst im Gegenströmer *I* durch die entspannte Luft vorgekühlt. Ein Teil der verdichteten Luft wird dann zwischen *4* und *5* in der Expansionsmaschine auf Atmosphärendruck entspannt und durch den Gegenströmer *II* zurückgeleitet. Hier überträgt er seine Kälte auf den anderen, in *4* abzweigenden Teil der verdichteten Luft, die sich im Gegenströmer *II* (von CLAUDE als „Liquéfacteur“ bezeichnet) verflüssigt und hierauf durch ein Drosselventil zwischen *6* und *7* auf Atmosphärendruck entspannt wird. Bei dieser Entspannung verdampft ein Teil wieder und wird gemeinsam mit der aus dem Expansionszylinder ausströmenden Luft durch Gegenströmer *II* und *I* zurückgeleitet. Der in Abb. 197 dargestellte Zusatzgegenströmer (*III*), in dem die verdichtete Luft noch etwas weiter abgekühlt werden kann, wird meist nicht ausgeführt. Der größere, flüssig bleibende Teil wird bei *8* dem Apparat als Endprodukt entnommen.

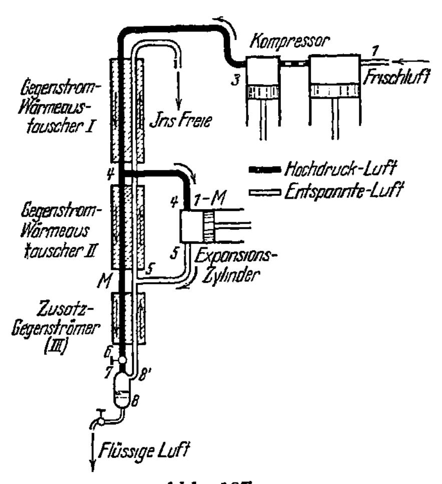


Abb. 197.
Luftverflüssigung nach CLAUDE.

Die Temperatur, mit der die verdichtete Luft in den Expansionszylinder eintritt, hängt vom Druck, von der Wirksamkeit der Gegenströmer sowie von dem Bruchteil der Gesamtluftmenge ab, welcher dem Expansionszylinder zugeleitet wird. Diesen Bruchteil wird man, um in der Expansionsmaschine möglichst viel Kälte erzeugen zu können, möglichst groß wählen; man erhält für ihn den günstigsten Wert, wenn man die im Expansionszylinder erzeugte Kälte gerade noch vollständig auf die zu verflüssigende Luftmenge übertragen kann. Legt man dieses günstigste Mengenverhältnis und sehr wirksame Gegenströmer zugrunde, so ergeben sich ungefähr folgende Eintrittstemperaturen in die Expansionsmaschine (Zahlentafel 6).

Zahlentafel 6. Eintrittstemperatur in die Expansionsmaschine und Arbeitsaufwand für 1 *kg* flüssige Luft beim Verfahren von CLAUDE.

Druck	20	30	40	60	100	200 *Atm.*
Günstigster Bruchteil der in der Expansionsmaschine entspannten Luftmenge	0,88	0,84	0,80	0,75	0,68	0,60
Eintrittstemperatur	−118°	−100°	−82°	−58°	−32°	−2°
Arbeit für 1 *kg* flüssige Luft *PSh/kg*	1,68	1,55	1,42	1,30	1,21	1,13

Hiernach nimmt die Eintrittstemperatur mit steigendem Druck rasch zu, während der Bruchteil der Luft, der im günstigsten Fall der Expansionsmaschine zugeleitet werden muß, gleichzeitig abnimmt.

Wegen der größeren Abkühlung in der Expansionsmaschine sollte man erwarten, daß man nach dem CLAUDEschen Verfahren mit 1 *kg* verarbeiteter Luft

erheblich mehr Kälte erzeugen kann als nach dem Verfahren von LINDE und daß entsprechend der Arbeitsaufwand für die Verflüssigung von 1 *kg* Luft geringer wird. Wie die letzte Zeile von Zahlentafel 6 im Vergleich mit Zahlentafel 5 zeigt, sind jedoch die günstigsten Werte, die man mit beiden Verfahren erzielen kann, ungefähr gleich. Es erklärt sich dies daraus, daß die in einer Expansionsmaschine in Wirklichkeit beobachtete Abkühlung nicht unbeträchtlich hinter dem theoretischen Wert zurückbleibt, während die Drosselungsabkühlung auch in der Praxis dem theoretischen Wert genau entspricht, und daß ferner die Übertragung der in der Expansionsmaschine erzeugten Kälte an die zu verflüssigende Luftmenge nur in beschränktem Ausmaße möglich ist. In Zahlentafel 6 ist angenommen, daß die Abkühlung in der Expansionsmaschine etwa $^2/_3$ des theoretischen Wertes und ebenso wie in Zahlentafel 5 die Kälteverluste 15% der erzeugten Kältemenge betragen. Durch Verbesserung der Expansionsmaschinen ist es jedoch in den letzten Jahren gelungen, die Abkühlung bis auf 80%, angeblich sogar bis auf 90% des theoretischen Wertes zu steigern, so daß die in Zahlentafel 6 angegebenen Werte für ganz moderne Anlagen etwas zu ungünstig sind.

Luftverflüssigung nach HEYLANDT. Die letzten Spalten in Zahlentafel 6 entsprechen nicht ausgeführten CLAUDE-Anlagen, da CLAUDE Betriebsdrucke von etwa 40—60 *Atm.* kaum überschritten hat. Es war vielmehr ein neuer Gedanke von HEYLANDT, die Temperatursenkung von Umgebungstemperatur aus bis zur erforderlichen tiefsten Temperatur in einer Expansionsmaschine dadurch zu bewältigen, daß er den Anfangsdruck wesentlich erhöhte. HEYLANDT wählte Drucke von etwa 150—270 *Atm.* Im übrigen ist die Anordnung einer HEYLANDT-Anlage dieselbe wie bei CLAUDE. Es wird jedoch Gegenströmer *II* in Abb. 197 stärker beansprucht, während Gegenströmer *I* entweder fortfällt oder nur eine geringe Abkühlung bis etwa 0° zu bewirken hat. Auch kann HEYLANDT nur etwa 60—65% der verdichteten Luftmenge durch den Expansionszylinder gegen ungefähr 80% bei CLAUDE leiten. Die letzte Spalte in Zahlentafel 6 entspricht hiernach vollständig den Betriebsverhältnissen des HEYLANDT-Verfahrens, das hier als ein sehr günstiger Sonderfall des CLAUDEschen Verfahrens erscheint. Das Verfahren von HEYLANDT hat sich besonders bei der Herstellung flüssigen Sauerstoffs bewährt. Da jedoch keines der bisher bekanntgewordenen Verfahren mit Entspannung unter äußerer Arbeitsleistung das durch seine größere Einfachheit und Betriebssicherheit ausgezeichnete Verfahren von LINDE wesentlich übertreffen konnte, ist das Verfahren von LINDE noch heute, namentlich in Deutschland, viel verbreiteter als die Verfahren von CLAUDE und HEYLANDT. Dies liegt allerdings auch mit daran, daß in den meisten Fällen die flüssige Luft nicht selbst als Endprodukt gebraucht wird, sondern nur als Durchgangsprodukt für die Luftzerlegung dient, wobei, wie im Beitrag Sauerstoff näher gezeigt wird, für die Wirtschaftlichkeit andere Gesichtspunkte maßgebend sind als für die reine Luftverflüssigung.

Weitere Luftverflüssigungsverfahren. Neben den bisher beschriebenen Verflüssigungsverfahren sind noch eine große Reihe anderer Verfahren patentiert oder zum Patent angemeldet worden, die aber nur Abänderungen der beschriebenen Verfahren oder Kombinationen von ihnen darstellen und zum weitaus größten Teil keine praktische Bedeutung erlangt haben. Auch der schon 1898 von RAYLEIGH ausgesprochene Gedanke, statt in einer Kolbenexpansionsmaschine in einer Turbine zu entspannen, ist auch heute noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß fast alle Reibungsverluste im Innern der Turbine selbst auftreten und eine Wärmezufuhr an die expandierende Luft bedingen, wodurch die Abkühlung verringert wird.

Etwas größere Bedeutung erlangte wohl nur der Vorschlag, beim Verfahren von CLAUDE die im Liquéfacteur zu verflüssigende Luft auf höheren Druck zu verdichten als die Luftmenge, welche im Expansionszylinder entspannt wird. Dieses

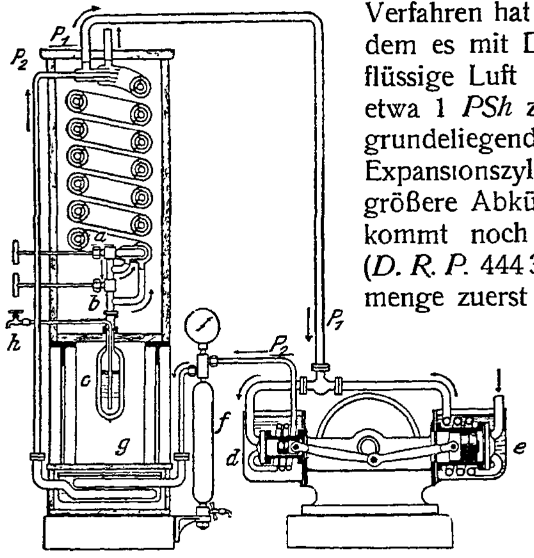


Abb. 198. Luftverflüssigungsapparat nach LINDE in der ursprünglichen Anordnung.

Verfahren hat neuerdings FRÄNKL mit Erfolg angewendet, dem es mit Drucken von 40 und 16 *Atm.* gelang, 1 *kg* flüssige Luft mit einem effektiven Arbeitsaufwand von etwa 1 *PSh* zu verflüssigen. Der diesem Verfahren zugrundeliegende Gedanke, daß die Entspannung in einem Expansionszylinder nur bei niedrigen Drucken erheblich größere Abkühlungen erzielen läßt als die Drosselung, kommt noch reiner in einem Patent von HARTUNG (*D. R. P.* 444314) zum Ausdruck, bei dem dieselbe Luftmenge zuerst im Gebiet hoher Drucke durch ein Ventil und dann bei niedrigen Drucken durch eine Expansionsmaschine entspannt wird.

II. Konstruktive Gestaltung der Verflüssigungsapparate.

Verflüssigungsapparate nach dem Verfahren von LINDE. Abb. 198 zeigt den Verflüssigungsapparat von LINDE in seiner ursprünglichen Ausführung, bei der bereits der Hochdruckkreislauf und eine mäßige Vorkühlung angewendet sind.

Ein zweistufiger Kompressor verdichtet die vorher gereinigte Luft im Niederdruckzylinder *e* von Atmosphärendruck auf 20 *Atm.* und im Hochdruckzylinder *d* auf 200 *Atm.* Die Kompressionswärme wird durch zwei in fließendem Wasser liegende Schlangenkühler abgeführt. Die Hochdruckluft wird in dem Abscheider *f* von dem bei der Kompression auskondensierten Wasser und dem aus dem Kompressor mitgerissenen Öl befreit, in der Schlange *g* durch eine schmelzende Salz-Eis-Mischung vorgekühlt und strömt dann durch das innerste der 3 ineinandergesteckten Rohre des Gegenströmers zum ersten Regulierventil *a*, wo sie auf 20 *Atm.* entspannt wird. Der größte Teil der Mitteldruckluft strömt nun durch das mittlere Rohr des Gegenströmers zur Saugseite der zweiten Kompressorstufe zurück, der Rest wird im zweiten Regulierventil *b* auf Atmosphärendruck entspannt. Der hierbei flüssig gewonnene Teil der Luft sammelt sich in dem Glasgefäß *c*, dessen Doppelwand evakuiert ist, an und kann durch den Hahn *h* dem Apparat entnommen werden. Der bei der zweiten Drosselung dampfförmig gebliebene Teil der Luft strömt durch das äußerste Rohr des Gegenströmers zurück, wo er seine Kälte indirekt durch die Mitteldruckluft hindurch auf die Hochdruckluft überträgt. Um die Kälteverluste möglichst zu verringern, sind der Gegenströmer und die Ventile in einen mit Isoliermaterial ausgestopften Holzmantel eingebaut.

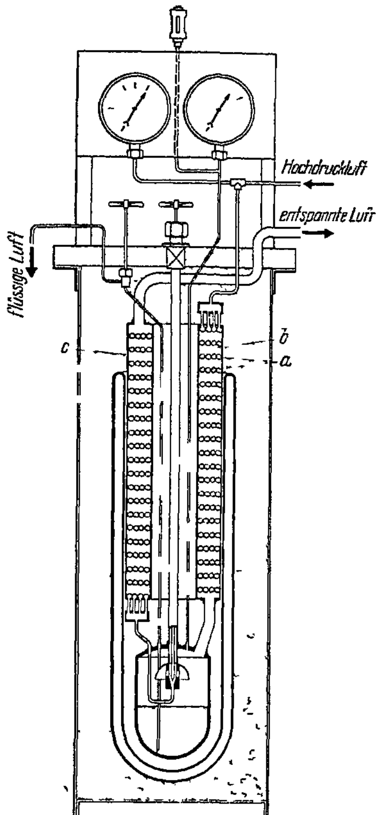


Abb. 200. Kleiner LINDE-Verflüssiger neuerer Ausführung, Schnitt.

Das Bestreben der späteren Entwicklung ging, abgesehen von der Erhöhung der Stufenzahl des Verdichters, vor allem dahin, den Gegenströmer trotz geringerer Länge wirksamer zu gestalten und den Verflüssigungsapparat zur Verringerung der Kälteverluste so klein wie möglich zu bauen. Zunächst wurde die wärmeübertragende Fläche des Gegenströmers dadurch vergrößert, daß man für die Hochdruckluft statt des bisherigen Innenrohres eine größere Zahl engerer Rohre anordnete, wie es in Abb. 199 im Querschnitt gezeigt ist. Bei dem in Abb. 200 dargestellten Apparat, der stündlich einige Liter Luft liefert und seiner gedrängten Bauart wegen besonders für Laboratorien geeignet ist, ist der Gegenströmer so klein ausgeführt, daß er zusammen mit den Ventilen fast ganz in dem oberen Teil des doppelwandigen


Abb. 199. Querschnitt eines Gegenströmers.

und evakuierten Glasgefäßes, in dessen Inneren sich auch die verflüssigte Luft in einem besonderen Kupfergefäß ansammelt, untergebracht werden kann. Dadurch nimmt der Gegenströmer an dem ausgezeichneten Kälteschutz teil, den das doppelwandige Glasgefäß bietet. Bei Anwendung eines Hochdruckkreislaufes hat der Gegenströmer auch hier den in Abb. 199 dargestellten Querschnitt. Bei Laboratoriumsapparaten, bei denen man jedoch mehr Wert auf eine bequeme Handhabung als auf hohe Wirtschaftlichkeit legt und daher auf den Hochdruckkreislauf verzichtet, wird meist eine einfachere Konstruktion verwendet, wie sie Abb. 200 zeigt. Die Kupferrohre *a*, in denen die verdichtete Luft strömt, sind hier bandartig zusammengelötet und in flachgängigen Schraubenwindungen so um den kupfernen Hohlzylinder *b* aufgewickelt, daß zwischen den Rohrlagen ein nach unten etwas enger werdender Zwischenraum entsteht, der nach außen durch den fest anliegenden Kupfermantel *c* begrenzt ist. Durch diesen Zwischenraum strömt die bei der Entspannung nicht verflüssigte Luft schraubenförmig nach oben. Abb. 201 zeigt die Außenansicht eines nach diesem Prinzip ausgeführten Luftverflüssigers der GESELLSCHAFT FÜR LINDE'S EISMASCHINEN A.-G.

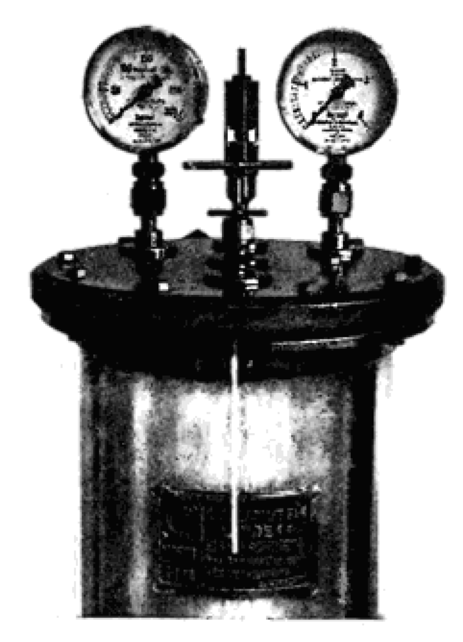


Abb. 201. Kleiner LINDE-Verflüssiger neuerer Ausführung, Ansicht.



Bei technischen Anlagen für Leistungen über 10 *l/h* verzichtet man auf den besseren Wärmeschutz der doppelwandigen Glasgefäße und isoliert die auf tiefer Temperatur befindlichen Apparateteile mit Schlackenwolle oder anderen Isolierstoffen.

Zahlentafel 7 enthält die stündliche Verflüssigungsleistung und den effektiven Arbeitsverbrauch der gangbarsten Laboratoriums-Verflüssigungsapparate der GESELLSCHAFT FÜR LINDE'S EISMASCHINEN.

Zahlentafel 7. Verflüssigungsleistung und Arbeitsverbrauch von Laboratoriums-Luftverflüssigungsapparaten nach LINDE.

Stündlich verflüssigte Luftmenge in *l/h*	1	2	5
Arbeitsverbrauch in *PS* mit Verdunstungsvorkühlung auf etwa $+2^0$ . . .	6	7,5	17,5
Ohne Vorkühlung	8	9,5	22

Die hier beschriebenen Apparate lassen sich ohne Abänderung auch zur Verflüssigung von Sauerstoff oder Stickstoff oder von anderen Gasen mit ähnlich tief liegender Siedetemperatur verwenden. Auch Wasserstoff und Helium lassen sich in ähnlich gebauten Apparaten verflüssigen; jedoch erfordert die Wasserstoffverflüssigung eine Vorkühlung durch flüssigen Stickstoff (oder flüssige Luft), die Heliumverflüssigung eine Vorkühlung durch unter vermindertem Druck siedenden Wasserstoff.

Die Stickstoffverflüssigung nach LINDE wird in besonders großem Ausmaße bei den modernen Anlagen zur Zerlegung von Koksofengas angewendet (Bd. VI, 706). Der flüssige Stickstoff liefert hierbei die für die Zerlegung benötigte Kälte und dient außerdem dazu, das Endprodukt der Koksofengaszerlegung, meist ein 75%iges Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch, wie es für die Ammoniaksynthese benötigt wird, durch Auswaschen von den letzten Resten an Kohlenoxyd und anderen Verunreini-

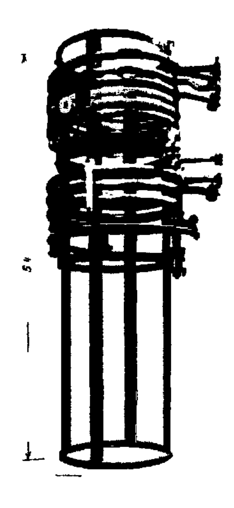


Abb 202 Gegenstromer fur 2500 m^3 N_2/Std

gungen zu befreien Abb 202 zeigt den Gegenstromer einer Stickstoffverflussigungsanlage fur 2500 m^3 N_2/Std

Uber die Apparate zur unmittelbaren Gewinnung flussigen Sauerstoffs aus der Luft s Beitrag Sauerstoff

Ausfuhrung des HAMPSON-Verflussigers Wie schon erwahnt, unterscheidet sich der Verflussigungsapparat von HAMPSON von den LINDEschen Apparaten grundsatzlich nur durch die Bauart des Gegenstromers, die aus Abb 203 ersichtlich ist

Etwa 4 bis 6 parallel geschaltete Kupferrohre R von 2–3 *mm* lichter Weite und je 15–20 *m* Lange, durch welche die auf etwa 150–180 *Atm* verdichtete und von E aus uber das gebogene Rohr B zugefuhrte Luft stromt, sind in mehreren einander umgebenden Lagen derart schraubenformig aufgewickelt, daß die Rohre nur einen ganz geringen Abstand voneinander haben Der Windungsdurchmesser jedes einzelnen Rohres nimmt hierbei spiralformig abwechselnd zu und wieder ab, so daß jedes Rohr bald der innersten, bald der außersten und ebensooft jeder zwischenliegenden Rohrlage angehort Hierdurch wird erreicht daß jedes Rohr gleich lang ist und sich gleich stark im Warmeaustausch beteiligt Die im Gegenstromer abgekuhlte Luft wird im Ventil A, dessen Ventilstange D zentral durch den Gegenstromer gefuhrt ist und durch das Handrad G betatigt wird, auf Atmospharendruck entspannt und stromt, soweit sie nicht flussig geworden ist im Außenraum des Gegenstromers nach oben Hierbei trifft sie nahezu senkrecht auf die Rohre auf und zwangt sich dann durch die schmalen Zwischenraume hindurch (sog Kreuzstrom) Die verflussigte Luft wird durch die hohle Ventilstange des Ablaßventils T, das durch das Hartgummirad S geoffnet wird, nach unten abgelassen

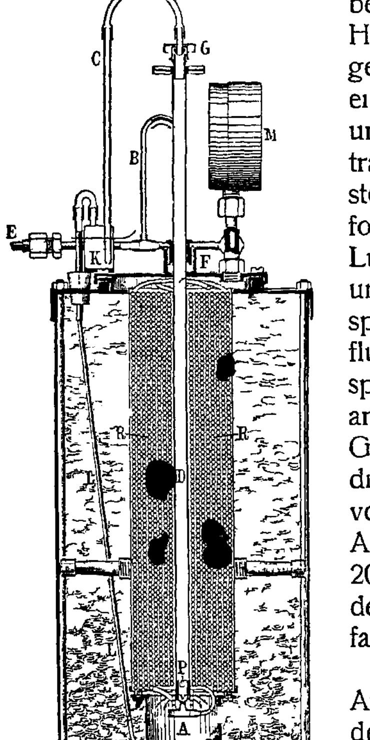


Abb 203 HAMPSON-Luftverflussiger

Nach dem HAMPSONschen Prinzip ist auch ein kleiner, besonders in Schulen verwendeter Vorfuhrungsapparat der HEYLANDT-APPARATEBAUGESELLSCHAFT, Berlin-Britz (Abb 204) gebaut Dieser Apparat wird durch eine Uberwurfmutter an eine mit Luft von 150 *Atm.* gefullte Stahlflasche angeschraubt und ist so leicht, daß er durch diese Verschraubung getragen wird Der Gegenstromer besteht aus einem einzigen schraubenformig gewundenen Rohr, in das die Luft aus der Stahlflasche bei a eintritt und das von der im Ventil v entspannten Luft, soweit sie nicht verflussigt ist, beim Zuruckstromen umspult wird Das Hochdruckrohr ist an der Stelle C ein Stuck aus dem Gegenstromer herausgefuhrt, um hier die Luft durch eine Kaltemischung vorzukuhlen Je nach der Große des Apparates erhalt man in $^1/_2{}^h$ etwa 200–600 cm^3 flussige Luft, die in dem Vakuummantelgefaß E aufgefangen wird

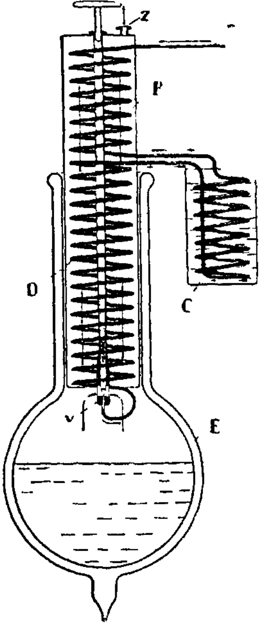


Abb 204 Demonstrationsapparat zur Luftverflussigung der GES F APPARATEBAU P HEYLANDT M B H, Berlin Britz

Ahnlich wie beim HAMPSON-Apparat sind auch die Gegenstromer der Verflussigungsapparate der Firma MESSER in Frankfurt a. M gebaut, die im ubrigen ebenfalls nach dem LINDEschen Prinzip arbeiten Von MESSER stammt auch eine einfache Einrichtung zur Vorkuhlung der verdichteten Luft bis gegen 0° durch Verdunsten von Wasser, das in die

trockene entspannte Luft eingespritzt wird und durch die eintretende Verdampfung die Wärmeaufnahmefähigkeit der entspannten Luft erhöht.

Ausführung der Apparate von CLAUDE und HEYLANDT. An Stelle der sehr langen gewundenen Gegenströmer bei LINDE verwendet CLAUDE kurze, aus sehr vielen parallelen geraden Rohren bestehende Gegenströmer, die senkrecht aufgestellt und in einem verhältnismäßig hohen und schmalen, mit Isolationsmaterial ausgestopften Blechmantel eingebaut sind. Besonderer Sorgfalt bedarf die konstruktive Durchbildung der Expansionsmaschine, die CLAUDE, wie schon erwähnt, nach einem Vorschlag von KOHLRAUSCH zunächst mit Petroläther schmiert, der bei der tiefen Temperatur noch flüssig bleibt. Im Beharrungszustand, in dem man meist die Nähe des Kondensationsgebietes erreicht, hat sich eine besondere Schmierung nicht als notwendig herausgestellt. Eine Erhöhung der Kälteleistung erzielte CLAUDE durch die Anwendung zweistufiger Expansionsmaschinen.

Die HEYLANDTschen Expansionsmaschinen können mit Öl geschmiert werden, weil bei ihnen wegen des hohen Anfangsdruckes und der hohen Anfangstemperatur die mittlere Arbeitstemperatur höher liegt als bei CLAUDE. Abb. 205 zeigt die mit einer Expansionsmaschine von HEYLANDT ausgestattete Stickstoffverflüssigungsanlage im Kältelaboratorium der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT in Berlin.

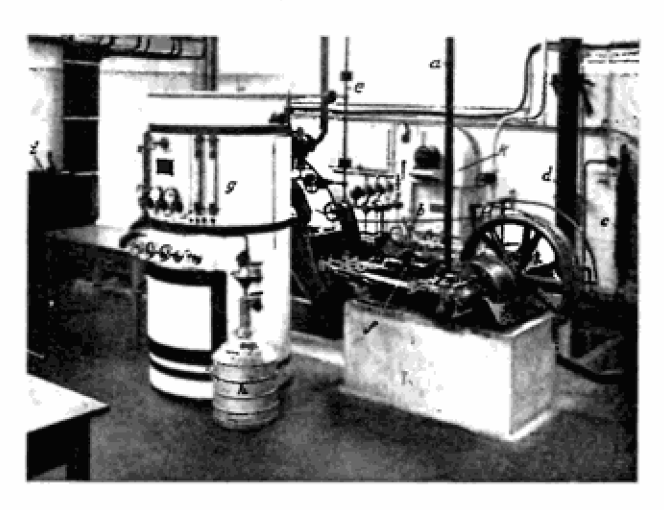


Abb. 205. Stickstoffverflüssigungsanlage mit HEYLANDT-Expansionsmaschine. Leistung 20 *l h*.

a Ansaugleitung; *b* Luftkompressor für 200 *Atm.* Druck; *c* Ölabscheider; *d* Ätzkali-Rohr, *e* Hochdruckleitung; *f* HEYLANDTsche Expansionsmaschine, in der sich etwa die Hälfte der Druckluft unter äußerer Arbeitsleistung von 20 auf −115° abkühlt; *g* LINDEsche Rektifikationssäule, in der die aus der Expansionsmaschine mit 3 *Atm.* Druck austretende Luft sowie der Rest der Druckluft in Stickstoff und sauerstoffreiche Luft zerlegt wird; *h* Vakuummantelgefäß aus Metall für flüssigen Stickstoff; *i* Anlasser des hinter der Rektifikationssäule stehenden Antriebmotors; *k* Frischluftventilator.

Apparate zur Reinigung der Luft vor Eintritt in den Verflüssigungsapparat. Das in der Luft enthaltene Wasser, Kohlendioxyd und aus dem Kompressor mitgerissenes Öl würden sich in den Rohren des Gegenströmers fest ausscheiden und ihn in kurzer Zeit verlegen, wenn die Luft nicht vorher sorgfältig gereinigt würde. Die Kohlensäure wird entweder schon vor Eintritt der Luft in den Kompressor entfernt, indem sie durch einen mit Natron- oder Kalilauge berieselten Turm aufsteigt, oder nach der 1. oder 2. Kompressionsstufe, indem sie von unten durch Natron- oder Kalilauge, die sich in einem Druckbehälter befindet, hindurchperlt. Das mitgerissene Öl und ein Teil des bei der Kompression kondensierten Wassers scheiden sich in einer unmittelbar nach dem Kompressor angeordneten Abscheiderflasche aus und werden hier von Zeit zu Zeit abgelassen. Der Rest des Wassers wird in Trockenflaschen, die mit stückigem Chlorcalcium gefüllt sind, nahezu vollständig absorbiert. Bei kleinen Anlagen wird die Luft vielfach erst nach der Verdichtung durch stückiges KOH in einer Trockenflasche gleichzeitig von Wasserdampf und Kohlensäure befreit. Abb. 206 zeigt solche Trockenflaschen, die aus Stahl hergestellt werden. Wie schon bei der ersten Anordnung von LINDE (Abb. 198), kann die Luft auch durch Vorkühlung vollständig von Wasserdampf befreit werden (Näheres hierüber s. Sauerstoff).

Eigenschaften der flüssigen Luft. Zusammensetzung. Wie schon erwähnt, verflüssigt sich bei der Kondensation der Luft, die bei festgehaltenem Druck unter langsam sinkender Temperatur stattfindet, im Anfang verhältnismäßig mehr Sauerstoff, gegen Ende verhältnismäßig mehr Stickstoff. Wird die Luft unter Atmosphärendruck verflüssigt, so enthält der erste Tropfen der gebildeten Flüssigkeit 48% Sauerstoff, das zuletzt verflüssigte Dampfteilchen hingegen 7%, worunter, wie stets im nachfolgenden, Volumprozente, gemessen im Gaszustande bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck, verstanden werden sollen. Bei der Verflüssigung von $^1/_5$ der Ausgangsmenge enthält die gebildete Flüssigkeit 40,5% Sauerstoff. Hieraus erklärt es sich, daß bei Luftverflüssigungsapparaten, in denen stets nur ein Teil der verarbeiteten Luft verflüssigt wird, die gebildete Flüssigkeit stets sauerstoffreicher ist als die atmosphärische Luft. Der Sauerstoffgehalt dieser flüssigen Luft nimmt bei der Aufbewahrung noch weiter zu, da infolge der unvermeidlich aus der Umgebung zuströmenden Wärme stets eine gewisse Menge verdampft, u. zw. verhältnismäßig mehr Stickstoff als Sauerstoff. Die obere Kurve in Abb. 207 stellt den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit, abhängig von dem bereits verdampften Bruchteil unter der Annahme dar, daß der entstehende Dampf in jedem Augenblick sofort entweicht und daß die Flüssigkeit im Anfang 20,9% Sauerstoff enthielt. Die untere Kurve zeigt, mit welchem Sauerstoffgehalt die Dämpfe in jedem Augenblick aus der Flüssigkeit aufsteigen. Bei weitgehender Verdampfung kann die Flüssigkeit einen beliebig hohen Sauerstoffgehalt erreichen, der letzte verdampfende Tropfen kann sogar aus reinem Sauerstoff bestehen. Der Sauerstoffgehalt der flüssigen Luft hängt hiernach nicht nur von dem angewendeten Verflüssigungsverfahren, sondern auch von ihrem „Alter" ab. Flüssige Luft, die sich in dieser Weise bis auf einen Sauerstoffgehalt von 50% angereichert hatte, wurde in den ersten Jahren nach der Erfindung LINDES als „LINDE-Luft" bezeichnet.

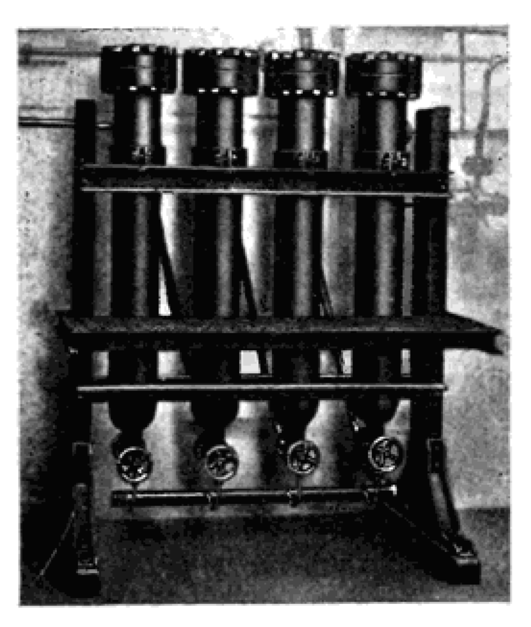


Abb. 206. Trockenflaschen.

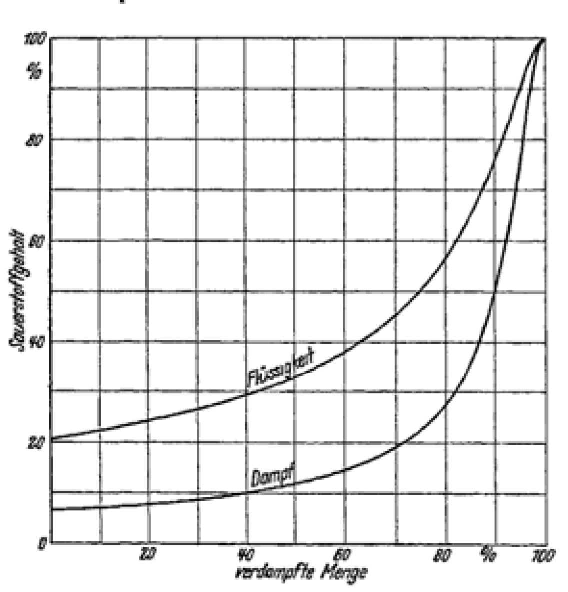


Abb. 207. Sauerstoffanreicherung bei der Verdampfung flussiger Luft.

Der tiefere Grund für diese Erscheinungen ist darin zu suchen, daß der Sauerstoff und der Stickstoff im flüssigen Gemisch ineinander gelöst sind. Für solche siedende Gemische, deren Bestandteile sich ineinander lösen, gibt es bei gegebenem Druck stets einen Gleichgewichtszustand, in dem Flüssigkeit und Dampf nicht nur gleiche Temperatur haben, sondern auch jedem beliebi-

gen Mengenverhältnis in der Flüssigkeit ein bestimmtes anderes Mengenverhältnis im Dampf eindeutig zugeordnet ist und umgekehrt. In Abb. 208 sind für Sauerstoff-Stickstoff-Gemische unter einem Druck von 760 *mm Hg* = 1,033 *ata* die von Baly gemessenen Gleichgewichtszusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf in waagrechter Richtung, die zugehörige (nach neueren Messungen etwas berichtigte) Siedetemperatur in senkrechter Richtung aufgetragen. Ein Gleichgewichtszustand wird hiernach stets durch zwei auf derselben Horizontalen liegende Punkte der Flüssigkeits- und Dampfkurve dargestellt. Die Differenz der Gleichgewichtswerte ist bei mittleren Zusammensetzungen am größten und verschwindet nur bei reinem Stickstoff (0% O_2) und bei reinem Sauerstoff (100% O_2). Wenn die Verflüssigung oder Verdampfung genügend langsam durchgeführt wird, so kann man annehmen, daß in jedem Augenblick zwischen Flüssigkeit und Dampf Gleichgewicht besteht. Man kann daher diese Vorgänge an der Abb. 208 zahlenmäßig verfolgen. So läßt sich z. B. aus der Abb. 208 sofort die schon erwähnte Tatsache ablesen, daß bei der Kondensation atmosphärischer Luft mit 20,9% Sauerstoff der erste sich bildende Flüssigkeitstropfen 48% Sauerstoff enthält, daß hingegen bei der Wiederverdampfung einer Flüssigkeit, die anfänglich 20,9% Sauerstoff enthält, das erste Dampfteilchen mit 7% Sauerstoff aufsteigt. Die große praktische Bedeutung dieser Gleichgewichtsbetrachtungen besteht darin, daß sich bei einer Störung das Gleichgewicht stets von selbst wieder einzustellen sucht und daß man durch ein wiederholtes künstliches Hervorrufen solcher Störungen und deren Ausgleich im sog. Rektifikationsverfahren (s. weiter u. und Artikel: Sauerstoff) eine vollständige Zerlegung der Luft in reinen Sauerstoff und Stickstoff erzielen kann.

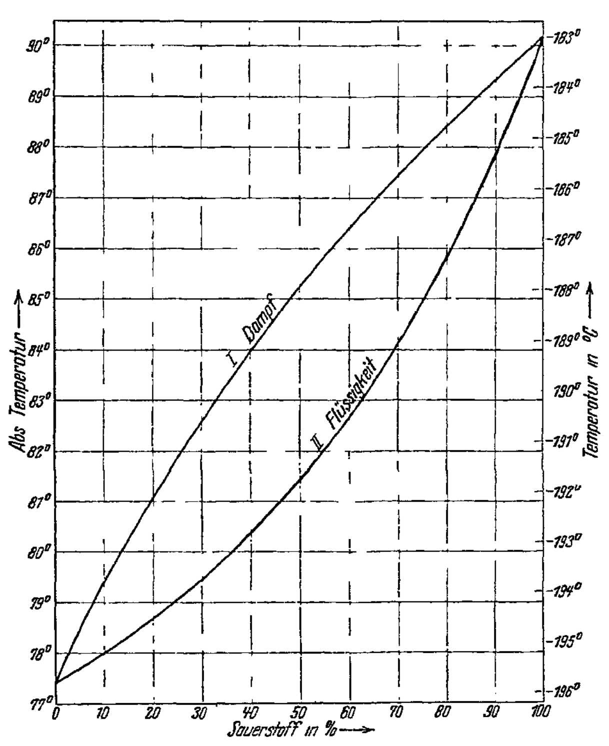


Abb. 208. Gleichgewicht siedender Sauerstoff-Stickstoff-Gemische bei Atmosphärendruck.

Läßt man flüssige Luft unter Vakuum verdampfen, so kann man ihre Temperatur bis auf etwa −220° erniedrigen. Hierbei verdampft nahezu der gesamte Sauerstoff und ein Teil des Stickstoffs. Der Rest des Stickstoffs erstarrt bei −220° zu einer krystallinischen festen Masse. Reiner Stickstoff wird schon bei −210° unter einem Druck von 96,4 *mm Hg* fest, reiner Sauerstoff hingegen bei −218,4° unter einem Druck von etwa 2 *mm Hg*.

Der Sauerstoffgehalt „flüssiger Luft“ wird bestimmt entweder, indem man mit einem Aräometer die Dichte (s. S. 404) mißt, oder aus der Siedetemperatur oder auch, indem man die Flüssigkeit verdampft und im Dampfzustand nach einer der bekannten Methoden analysiert (s. Sauerstoff).

Physikalische Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften der flüssigen Luft ändern sich fast durchweg mit ihrem Sauerstoffgehalt. Bei geringem Sauerstoffgehalt ist sie eine durchsichtige farblose Flüssigkeit, mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nähert sich ihr Aussehen immer mehr der hellblauen Farbe des flüssigen Sauerstoffs. Die Zähigkeit flüssiger Luft mit 20,9% Sauerstoff beträgt im Siedezustand unter Atmosphärendruck $\eta = 0{,}001678 \frac{\text{dyn sec.}}{cm^2}$, von reinem Sauerstoff $\eta = 0{,}001895$

gegen $\eta = 0{,}01076$ bei Wasser von $17{,}5^0$, das hiernach mehr als 6mal so zähe ist als flüssige Luft. Auch die Capillarkräfte sind viel kleiner als bei Wasser. Während bei Wasser von 10^0 die Capillaritätskonstante $\alpha = 74 \frac{dyn}{cm}$ beträgt, ist α bei reinem Sauerstoff im Siedezustand 13,23, bei reinem Stickstoff 8,51, während bei einem 50%igen Gemisch aus beiden $\alpha = 11{,}61$ beträgt. Das *spez. Gew.* nimmt mit wachsendem Sauerstoffgehalt zu und beträgt für reinen flüssigen Stickstoff 0,808 *kg/l*, für flüssige Luft (mit 20,9% O_2) 0,860 *kg/l* und für reinen Sauerstoff 1,146 *kg/l*.

Die Verdampfungswärme der Luft bei verschiedenen Temperaturen ist aus Abb. 193 ersichtlich; die spezifische Wärme flüssiger Luft bei der Siedetemperatur beträgt bei gleichbleibendem Druck $c_p = 0{,}450 \frac{kcal}{kg^0}$, bei gleichbleibendem Volumen $c_v = 0{,}268$.

Dem elektrischen Strom gegenüber verhält sich die flüssige Luft wie ein vorzüglicher Isolator. Ihre Dielektrizitätskonstante ist größer als die von Luft bei Zimmertemperatur; sie beträgt bei der Siedetemperatur $\varepsilon = 1{,}432$. Bemerkenswert ist, daß flüssige Luft von den Polen eines starken Elektromagneten angezogen wird, was von den magnetischen Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs herrührt. Reiner flüssiger Stickstoff hingegen verhält sich unmagnetisch. Die flüssige Luft ist optisch dichter als gasförmige Luft, ihr Brechungsindex ist 1,2062. Das Spektrum der flüssigen Luft zeigt nur die Absorptionsstreifen des Sauerstoffs.

Einige Bemerkungen über das Verhalten der Stoffe bei der Temperatur der flüssigen Luft. Durch die tiefe Temperatur der flüssigen Luft werden die Eigenschaften vieler Stoffe wesentlich geändert. Die meisten Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder gasförmig sind, sind bei der Temperatur der flüssigen Luft fest. Quecksilber, das bei $-38{,}9^0$ erstarrt, ist bei der Temperatur der flüssigen Luft hart wie Eisen, so daß z. B. mit einem Hammer aus Quecksilber Nägel in ein Brett eingeschlagen werden können. Alkohol und Äther erstarren bei Abkühlung in flüssiger Luft. Alkohol wird hierbei hart wie Glas und schwer entzündbar, während Äther die Gestalt weißer Krystalle annimmt. Fest werden ferner Kohlensäure, Ammoniak, Benzol, Methan und eine große Zahl anderer Kohlenwasserstoffe. Auch Acetylen erstarrt zu einer festen Masse, die bei Entzündung langsam wie eine Kerze abbrennt. Hingegen bleiben Pentan, Petroläther und einige andere Stoffe mit sehr tief liegender Siedetemperatur flüssig und können daher als Schmiermittel bei sehr tiefen Temperaturen verwendet werden. Pentan ist auch als Thermometerflüssigkeit an Stelle des Quecksilbers bei sehr tiefen Temperaturen geeignet.

Bei zahlreichen Stoffen ist die durch die tiefe Temperatur bewirkte Änderung des Aggregatzustandes mit einer auffallenden Änderung der Farbe verbunden. Chlor, das in einem in flüssige Luft getauchten Reagensrohr zu weißem Schnee erstarrt, wird bei vorsichtigem Erwärmen eine goldgelbe Flüssigkeit und bei nochmaliger Abkühlung eine hellschwefelgelbe feste Masse. Leitet man gasförmiges Chlor unmittelbar in flüssige Luft, so bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Ozon kondensiert zu einer schwarzblauen, leicht explosiblen Flüssigkeit. Das dunkelrote Rhodaneisen in wässeriger Lösung sieht nach der Erstarrung in flüssiger Luft hellrosa aus. Die violette Lösung des Jods in Chloroform gefriert zu einer hellbraunen Masse. Jodkaliumlösung wird grün.

Auch bei Körpern, die schon bei Zimmertemperatur fest sind, ändert sich durch die Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft die Farbe. Schwefel und Urannitratkrystalle werden weiß, Quecksilberoxyd, Zinnober und Quecksilberjodid werden schwefelgelb. Verschiedene Körper, wie Holz, Watte, Stearin, Paraffin, phosphorescieren unter dem Einfluß der tiefen Temperatur; sie leuchten nach vorausgegangener intensiver Bestrahlung im Dunkeln mit einer für jeden Stoff charakteristischen Farbe nach.

Auf das chemische Verhalten der meisten Stoffe übt die tiefe Temperatur einen erheblichen Einfluß aus, da sie die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt. Die meisten Reaktionen hören ganz auf. So schwimmt z. B. ein kleines Stück metallisches Natrium auf flüssiger Luft oder sogar auf flüssigem Sauerstoff, ohne zu reagieren; ebenso wirken flüssige Luft und Phosphor nicht aufeinander ein. Ein in flüssiger Luft gefrorener Tropfen Rhodanammonlösung reagiert nicht mit einem gefrorenen Tropfen Eisenchloridlösung. Einige chemische Reaktionen werden aber auch bei sehr tiefen Temperaturen noch nicht aufgehoben; z. B. findet eine photographische Wirkung noch bei -180^0 statt. Flüssiges Chlor reagiert noch bei -187^0 mit Wasserstoff, ebenso Terpentin unter Wärmeentwicklung. Der Sauerstoffgehalt der flüssigen Luft bewirkt, daß ein glimmender Span oder eine brennende Zigarre u. s. w. in flüssiger Luft sofort mit heller Stichflamme verbrennt. Selbst ein glühender Eisendraht verbrennt lebhaft in flüssiger Luft. Unter der Oberfläche der flüssigen Luft können Wasserstoff und Graphit brennen. Watte, Ruß, pulverisierte Holzkohle oder sonst leicht verbrennliche Stoffe verbrennen in flüssiger Luft nach Entzündung explosionsartig (Sprengverfahren mittels flüssiger Luft; s. Bd. IV, 790). Besonders heftig reagiert Ozon mit organischen Stoffen bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo es auch leicht zerfällt.

Mit dem Aufhören zahlreicher chemischer Reaktionen ist das Erlöschen der meisten Lebensprozesse als notwendige Folge verbunden. Es hat sich indessen gezeigt, daß Fermente und Zellen durch flüssige Luft nicht abgetötet werden, solange die Zellwand nicht zerstört ist. Nach Versuchen

von MEYER (*Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **13**, 478 [1903]) sterben harmlose und sehr giftige Bakterien durch flüssige Luft selbst innerhalb 8 Tagen nicht ab. Die Erwartungen der Mediziner, die flüssige Luft zu Heilzwecken (Zerstörung von krankhaften Körpergeweben, Lupus u. dgl) verwenden zu können, haben sich daher nicht erfüllt. Daß flüssige Luft in kleinen Tropfen, auf die Haut gebracht, diese nicht beschädigt, hat seinen Grund darin, daß die Haut an dieser Stelle nicht erheblich abgekühlt wird. Es bildet sich nämlich zwischen der Flüssigkeit und der Haut eine dünne dampfförmige Schicht, welche die unmittelbare Berührung aufhebt (LEIDENFROSTsches Phänomen).

Für die Technik ist die Änderung der Festigkeitseigenschaften fast aller Stoffe von Wichtigkeit. Bei den meisten Metallen steigt unter der Einwirkung der tiefen Temperatur die Zugfestigkeit bis auf ungefähr den doppelten Betrag derjenigen bei Zimmertemperatur an. Blei wird so hart und elastisch, daß es beim Anschlagen wie Silber klingt. Ein schraubenförmig gewundener Bleidraht verhält sich bei der Temperatur der flüssigen Luft wie eine Stahlfeder bei gewöhnlicher Temperatur. Hingegen nimmt die Dehnbarkeit der Metalle bis zur Bruchgrenze sehr stark ab, viele werden spröde wie Glas, so daß z. B. eine mit flüssiger Luft gefüllte Eisenblechflasche durch Hammerschläge sofort in Stücke zerbricht. Diese Veränderungen in der Festigkeit der Metalle ist bei der Konstruktion von Apparateteilen, die sehr tiefen Temperaturen und hohen Beanspruchungen ausgesetzt werden sollen, zu beachten. Namentlich müssen Temperaturspannungen, die der großen Sprödigkeit des Materials wegen leicht unheilvolle Folgen haben können, nach Möglichkeit vermieden werden. Aus diesem Grunde werden auch die meisten für sehr tiefe Temperaturen bestimmten Apparateteile und Gefäße aus Kupfer und Bronze ausgeführt, die bei der Temperatur der flüssigen Luft viel weniger spröde sind als Eisen.

Auch zahlreiche nichtmetallische Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur ganz weich und schmiegsam sind, werden bei der Temperatur der flüssigen Luft hart und spröde wie Glas. Taucht man einen Gummischlauch in flüssige Luft, so wird er so hart, daß er mit einem Hammer in kleine scharfkantige Splitter zerschlagen werden kann. Organische Stoffe, wie Fleisch, Früchte, selbst Wolle und Filz, können nach der Erstarrung in flüssiger Luft durch Stoß oder Schlag zertrümmert werden. Blumen, in flüssige Luft getaucht, werden hart und zerbrechlich wie Porzellan. Die meisten der besprochenen Erscheinungen sind Gegenstand beliebter Demonstrationsversuche.

Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der meisten Stoffe unterscheiden sich nicht wesentlich von denen bei höherer Temperatur. Die bei gewöhnlicher Temperatur festgestellte Abnahme des elektrischen Widerstandes reiner Metalle je 1^0 Temperatursenkung hat bei der Temperatur der flüssigen Luft einen Wert von derselben Größenordnung, besonders bei Platin, das daher in einem sehr weiten Temperaturbereich zu genauen Temperaturmessungen benutzt wird. Der Absolutwert des Widerstandes beträgt bei der Temperatur der flüssigen Luft etwa $^1/_5$ von dem bei Zimmertemperatur. Erst unterhalb der Siedetemperatur des Wasserstoffs, zwischen 1^0 und 10^0 abs., macht sich die auffallende Erscheinung der sog. Supraleitfähigkeit bemerkbar, die darin besteht, daß der Widerstand bei Abkühlung unter eine bestimmte Temperatur (Sprungtemperatur) plötzlich auf einen verschwindend kleinen Betrag sinkt.

Der Temperaturkoeffizient der Thermokraft von Thermoelementen ist bei den tiefen Temperaturen meist größer als bei Zimmertemperatur. Thermoelemente sind daher neben Widerstandsthermometern die gebräuchlichsten Temperaturmeßgeräte zur Bestimmung sehr tiefer Temperaturen. (Über weitere Methoden zur Messung tiefer Temperaturen s. z. B. HENNING, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung, Braunschweig 1915.)

Verwendung der flüssigen Luft. Der effektive Arbeitsaufwand für die Erzeugung einer bestimmten Kältemenge beträgt bei -40^0 mehr als das 3fache, bei der Temperatur der flüssigen Luft das 30–40fache des Arbeitsaufwandes bei 0^0. Hieraus ergibt sich, daß die in der flüssigen Luft enthaltene Kälte unverhältnismäßig teuer ist. Ihre Anwendung kommt daher nur dort in Frage, wo sehr tiefe Temperaturen benötigt werden oder wo die Einfachheit ihrer Herstellung, ihres Transportes und ihrer Handhabung die Nachteile der teuren Erzeugung aufwiegt. Es scheiden daher von vornherein alle Anwendungen in der Technik oder im Haushalt (z. B. in Kühlschränken oder gekühlten Eisenbahnwagen) aus, bei denen die flüssige Luft lediglich eine Kühlung mit Eis oder mit einer Kältemaschine ersetzen, also nur auf mäßig tiefe Temperaturen kühlen soll. Aus dem gleichen Grunde hat sich auch die Verwendung flüssiger Luft als Treibmittel in Kraftmaschinen als unwirtschaftlich erwiesen, da nur etwa $^1/_6-^1/_7$ der Arbeit wieder gewonnen werden könnte, die bei der Verflüssigung aufgewendet wurde.

Reiche Anwendung hat hingegen die flüssige Luft in Laboratorien gefunden, wo sie heute ein fast unentbehrliches technisches Hilfsmittel für die verschiedensten Zwecke darstellt. Von grundlegender Bedeutung ist sie für solche Laboratorien, die sich mit der Erforschung des Verhaltens verschiedener Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen befassen. Neben den schon im letzten Abschnitt erwähnten Eigenschaften sei z. B. auf die auch theoretisch bedeutsame Untersuchung der Abnahme der spezifischen Wärme verschiedener Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen hingewiesen.

Diese Untersuchungen im Gebiete der tiefsten Temperaturen haben auch die Entwicklung der Thermometrie stark beeinflußt, die erst die geeigneten Temperaturmeßgeräte schaffen mußte und zu deren Prüfung die flüssige Luft oder flüssigen Sauerstoff als Kältebad nicht entbehren kann. Durch die Siedetemperatur des Sauerstoffs ist ein wichtiger Fixpunkt der internationalen Temperaturskala festgelegt.

Die erste technische Anwendung fand die flüssige Luft in der Sprengtechnik beim Sprengen in Bergwerken und Steinbrüchen. Dieses von C. v. LINDE im Jahre 1897 erfundene sog. Oxyliquitverfahren beruht darauf, daß brennbare Stoffe, wie Kohle, in sauerstoffreiche flüssige Luft getaucht werden und nach Zündung explosionsartig verbrennen (Bd. **IV**, 790). Neuerdings wird dieses Verfahren fast ausschließlich mit reinem Sauerstoff durchgeführt.

Eine wichtige Anwendung in Laboratorien und technischen Betrieben beruht darauf, daß die Dampfdrucke zahlreicher Stoffe bei der Temperatur der flüssigen Luft außerordentlich klein werden. Man kann daher mit flüssiger Luft ein hohes Vakuum erzielen. Praktisch wird dieses Verfahren bei der Fabrikation der Metalldrahtlampen angewendet. Bei der Evakuierung der Birnen mit den Hochvakuumquecksilberdampfpumpen bleiben nämlich infolge der nicht vermeidbaren Quecksilberoberflächen und durch den bei Zimmertemperatur verhältnismäßig hohen Partialdruck des Quecksilbers immer noch Quecksilberdämpfe zurück. Es werden daher unmittelbar vor dem Rezipienten sog. Gasfallen angeordnet, die durch flüssige Luft gekühlt werden. In diesen Gasfallen wird eine so ausgiebige Kondensation der Quecksilberdämpfe erreicht, daß schon nach wenigen Minuten kein Dampf mehr nachgewiesen werden kann. In einfacher Weise kann man ein Hochvakuum auch dadurch erzeugen, daß man ein in flüssiger Luft gekühltes Absorptionsmittel anwendet. Man taucht zu diesem Zwecke ein vorher schon durch eine Luftpumpe weitgehend evakuiertes Gefäß, das eine kleine Menge Absorptionskohle enthält, in die flüssige Luft ein. Durch die tiefe Abkühlung wird die Gasaufnahmefähigkeit der Kohle derartig gesteigert, daß der Druck der noch vorhandenen Gasreste bis auf etwa $^1/_{1000}$ *mm* Quecksilbersäule sinkt.

Auch zur Reinigung von Gasen findet die flüssige Luft Verwendung, indem die Verunreinigungen durch die starke Abkühlung auskondensiert werden. So werden Verunreinigungen wie Wasserdampf, Kohlensäure oder Stickoxyd mit Sicherheit zurückgehalten, wodurch man sich für Laboratoriumszwecke leicht reine Gase herstellen kann.

Die wichtigste technische Anwendung der flüssigen Luft beruht darauf, daß man sie durch Anwendung des Rektifikationsverfahrens in ihre Bestandteile, insbesondere Sauerstoff und Stickstoff, zerlegen kann. Durch den stetig wachsenden Bedarf der Industrie an Sauerstoff und Stickstoff hat die Technik der Luftverflüssigung und Luftzerlegung eine derartige Ausdehnung angenommen, daß z. Z. stündlich etwa 500 000 m^3 Luft verflüssigt und zerlegt werden. Die größten bisher ausgeführten Zerlegungsapparate verarbeiten in einer Einheit stündlich 6800 m^3 Luft, was der Erzeugung von stündlich 1300 m^3 Sauerstoff oder 5000 m^3 Stickstoff entspricht (Näheres s. Sauerstoff).

Aufbewahrung und Transport flüssiger Luft. Für die Aufbewahrung flüssiger Luft kommen nur solche Gefäße in Betracht, die eine Warmezufuhr durch Wärmeleitung der Gefäßwände, durch Strahlung oder durch Gasströmungen möglichst vollkommen verhindern. Je nach der Menge der aufzubewahrenden Flüssigkeit und der Art ihrer Verwendung sind verschiedene Gefäßarten entwickelt worden, von denen jedoch nur einige Eingang in die Praxis gefunden haben.

Zur Aufbewahrung kleinerer Mengen flüssiger Luft bis zu etwa 5 *l* eignen sich am besten Glasgefäße nach WEINHOLD-DEWAR. Bei diesen doppelwandigen Gefäßen wird die Wärmeübertragung infolge Leitung und Luftströmungen durch eine möglichst vollkommene Luftleere des Zwischenraumes zwischen den beiden

Gefäßwänden vermieden. Ein spiegelnder Silber- oder Kupferbelag verhindert außerdem fast völlig das Eindringen strahlender Wärme. Um auch eine Wärmeleitung von außen über den Rand des Gefäßes ins Innere möglichst auszuschließen, verwendet man als Gefäßmaterial Glas oder auch Porzellan, die nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. So gelingt es, in einer guten enghalsigen Kugelflasche, bei der durch einen Wattepfropfen Luftströmungen im Halse verhindert werden, flüssige Luft etwa 14 Tage lang aufzubewahren, bis von ursprünglich 2–3 *l* der letzte Rest verdampft ist. Kommt es z. B. beim Experimentieren nicht so sehr auf die äußerste Isolationsfähigkeit des Gefäßes an, so kann man flüssige Luft vorübergehend auch dadurch aufbewahren, daß man mehrere Bechergläser ineinanderstellt. Auch kann man flüssige Luft in einem Gefäß aufbewahren, das außen mit Seidenwolle, Schlackenwolle, Kieselgur od. dgl. isoliert ist.

Zum Transport und zur Aufbewahrung größerer Mengen flüssiger Luft finden doppelwandige Metallgefäße Anwendung, die ebenfalls nach dem DEWAR-Prinzip gebaut und kugelförmig gestaltet sind, um die Oberfläche möglichst klein zu halten. Das Vakuum im Zwischenraum zwischen den beiden Metallwänden wird durch Kohle oder Silicagel, die bei den sehr tiefen Temperaturen etwaige Gasreste lebhaft absorbieren, aufrechterhalten (vgl. auch DEWARsche Gefäße, Bd. II, 625).

Große Mengen flüssiger Luft können in besonderen Tanks aufgespeichert werden, die aus Metall bestehen und durch eine wärmeisolierende Schicht gegen Wärmeeinströmung geschützt werden. Sie werden bis zu einem Rauminhalt von mehreren m^3 ausgeführt und sind unter Sauerstoff eingehend beschrieben.

Literatur: Bücher: H. ALT, Die Kälte. Bd. 311 der Sammlung „Aus Natur und Geisteswelt“. Leipzig 1910. – G. CLAUDE, Air liquide, Oxygène, Azote, Gas rares. 2. Aufl., Paris 1926. – J. A. EWING, The mechanical production of cold. Cambridge 1908. Deutsch von C. A. BANFIELD. Braunschweig 1910. – GES. F. LINDE'S EISMASCHINEN, 50 Jahre Kältetechnik. Geschichte der GES. F. LINDE'S EISMASCHINEN A. G., Berlin 1929. – O. KAUSCH, Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung flüssiger Luft. 5. Aufl. Weimar 1919 (Sammlung d. Patentliteratur). – L. KOLBE, Flüssige Luft. Deutsche Übersetzung und Erweiterung der 1. Aufl. des Buches Air liquide von CLAUDE. Leipzig 1920. – H. LENZ, Gasverflüssigung. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 9, 1. Teil, S. 47. Leipzig 1929. – C. v. LINDE, Aus der Geschichte der Kältetechnik. Beitrag zur Geschichte der Technik und Industrie 8. Bd., Berlin 1918. – W. MEISSNER, Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung. Handbuch der Physik. Bd. 11, Kapitel 7, Berlin 1926. – F. POLLITZER, Wärmetransport unter Arbeitsaufwand. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. 3, S. 1077. Braunschweig 1926. *H. Hausen.*

Luftgas ist die Bezeichnung für 2 verschiedene Gasarten, einerseits für das durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenstoff im Gaserzeuger entstehende Gas (s. Kraftgas), andererseits für ein brennbares Gas, das man durch Beladen von Luft mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzinen, herstellt, weshalb es auch Benzin-Luftgas genannt wird. Hier wird nur dieses behandelt.

Das Luftgas (Aerogen-, Benoid-, Kanadol-, Pentairgas) ist etwa seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt, hat jedoch erst seit der Einführung des Auerlichts eine gewisse, wenn auch nur bescheidene Bedeutung erlangt. Es wird als Leuchtgasersatz dort verwendet, wo Gasversorgung fehlt, z. B. in sehr kleinen Gemeinden, einsam liegenden Fabriken, Landhäusern u. dgl. In dem Maße, wie die Versorgung mit Leuchtgas immer weitere Gebiete erfaßt, verliert das Benzin-Luftgas an praktischer Bedeutung.

Seine Darstellung geschieht in der Weise, daß man in einen Luftstrom Leichtbenzin verdampfen läßt. 1 m^3 Luft nimmt bei 15° im Sättigungszustande je nach den Siedegrenzen des Benzins 200–2000 *g* Benzindämpfe auf. Da die Sättigung praktisch nicht erreicht werden darf, weil sich sonst Benzin wieder flüssig abscheiden kann, sind die Luftgasapparate stets so konstruiert, daß das Verhältnis der Mengen Luft: Benzin dauernd erhalten bleibt, was man durch Kuppelung des Luftgebläses mit dem Benzinschöpfwerk erreicht. Als Antrieb dienen Gewichtswerke, Spannwerke, Heißluft-, Wasser- oder Elektromotoren, die vom Gasbehälter beim Steigen gebremst, beim Fallen freigegeben werden, so daß die Luftgaswerke keiner dauernden Aufsicht bedürfen.

Der Rohstoff für die Luftgasbereitung ist Petroleumbenzin vom *spez. Gew.* 0,64–0,68, bestehend aus Pentan und Hexan. Es wird oft mit Phantasienamen

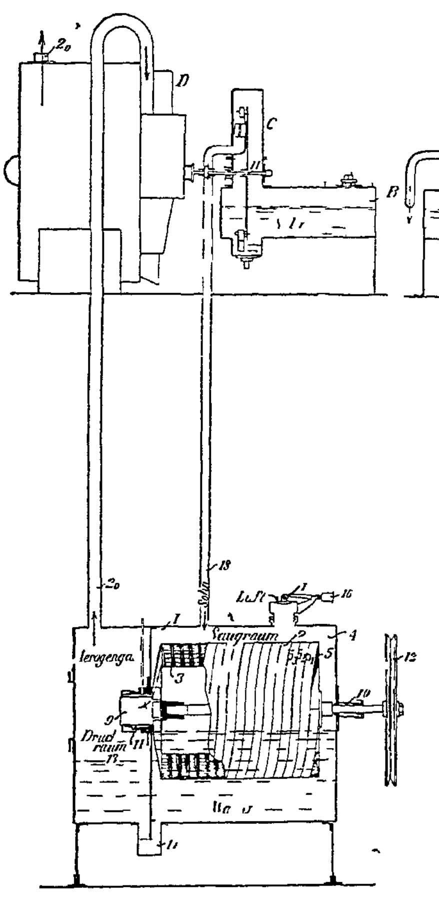


Abb 209 Aerogengaserzeuger der AEROGEN A.-G., Hannover.

(Gasolin, Hydririn, Solin, Stellin, Benoidhexan u. s. w.) bezeichnet.

Als Beispiel eines Luftgasapparats ist in Abb. 209 ein Aerogengaserzeuger der AEROGEN A.-G., Hannover, im Schnitt dargestellt.

Er besteht aus dem Gaserzeuger *A*, dem Benzinbehalter *B*, dem Schopfwerk *C* und dem Gasmesser *D*. Im Raum *1* des Gaserzeugers liegt eine Schraubenpumpe *2*, bestehend aus der Blechtrommel *3* mit 4 rechteckigen Rohren $5-5_3$. Letztere sind schraubenformig in die Trommel eingewunden und schopfen beim Drehen Luft von *1* nach *13*. Gleichzeitig fließt vom Schopfwerk *C* durch *18* Benzin nach *1*, breitet sich auf dessen Wasseroberflache aus und verdunstet; die Luft sattigt sich also beim Ubergang von *1* nach *13* und gelangt als Aerogengas zum Gasmesser und in die Verbrauchsleitung. Gasmesser und Schopfwerk sind zwanglaufig gekuppelt, wodurch eine gleichmaßige Zusammensetzung des Gases erzielt wird. Der Antrieb geschieht durch einen mit Luftgas geheizten Heißluftmotor.

Luftgas hat je nach dem Benzingehalt ein *spez. Gew.* von 1,1—1,2 und enthält gewöhnlich 8—8,5 *Vol.-%* Benzindampf, d. i. in 1 m^3 bis etwa 280 *g* Benzin. Sein Taupunkt liegt unter 0°. Die Verbrennungswärme beträgt bis etwa 3000 *Kcal*, der Heizwert bis 3100 *Kcal*. Gemische mit Luft sind explosiv, wenn sie 37—63% Luftgas enthalten.

Literatur: BERTELSMANN und SCHUSTER, Technische Behandlung gasformiger Stoffe Berlin 1930. — BUSCH, *J. G.* **1911**, 333. — CARO, *J. G.* **1903**, 673. — DORHOFER, Die Gasbeleuchtung unter besonderer Berucksichtung der Luftgasanlagen Munchen 1913. — MUHLERT und DREWS, Technische Gase. Leipzig 1928. — PERISSE, Les carburateurs Paris 1904. — POLACK, *J. G.* **1903**, 437, 750. — STERN, *J. G.* **1904**, 233. — STRACHE und ULMANN, Technologie der Brennstoffe Leipzig und Wien 1927. — THIEM, *Ztschr. Ver. Dtsch Ing* **1897**, 832. — WEDDING, *J. G.* **1901**, 571. — Die *D. R. P.* gehoren der Klasse 26 an.

Wilhelm Bertelsmann und *Fritz Schuster*.

Luftpumpen s. Pumpen.

Lugolsche Lösung wird bereitet durch Losen von 5 Tl. Jod und 10 Tl. Kaliumjodid auf 100 Tl. Wasser, starkes Antisepticum, benutzt zur Desinfektion des Operationsfeldes, in starker Verdunnung zu Spülungen, als Gurgelwasser (0,2—0,3‰ *J*).

Dohrn.

Luminal (*I. G.*), Phenyläthylbarbitursäure, hergestellt nach *D. R. P.* 247 952, indem Phenyläthylmalonester mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumalkoholat kondensiert oder nach *D. R. P.* 249 722 die Malonylhalogenide mit Isoharnstoffalkyläther behandelt werden, darauf mit Säure die entsprechende Barbitursäure vom *Schmelzp.* 170° abgeschieden wird. Schwach bitter schmeckende, weiße Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, leicht loslich in Aceton, Alkohol, Essigester. Anwendung bei Schlaflosigkeit als stark wirkendes Hypnoticum, bei Erregungszuständen, Epilepsie. Tabletten zu 0,1 und 0,3 *g*. Zu allgemeiner Spasmenbehandlung dienen Tabletten zu 0,015 *g*, Luminaletten. Für haltbare Losung ist 20%ige Luminallösung (Luminalnatrium) zu Injektionszwecken.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO-NH \\ CO-NH \end{matrix} > CO$$

Dohrn.

Lurgimetall s. Bariumlegierungen (Bd. **II**, 104) und Bleilegierungen (Bd. **II**, 515).

E. H. Schulz.

Lüsterfarben ist die Bezeichnung für irisierende Lichtreflexe, hervorgebracht durch außerordentlich dünne, hauchartige, farbigglänzende Schichten von feinverteilten Metallen und Metalloxyden, aufgebrannt auf keramische und Glaswaren; sie sind dem Glanzgold nahe verwandt, werden jedoch teilweise keiner so weitgehenden Reduktion beim Einbrennen unterworfen (vgl. auch Farben, keramische, Bd. IV, 815; F. SINGER, Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft. Braunschweig **1923**, 381; H. HECHT, Lehrbuch der Keramik **1930**, 425; R. RIEKE, Das Porzellan. Leipzig **1928**, 148).

Die keramischen Gefäße Alt-Griechenlands waren (im Gegensatz zu den ägyptischen glasierten Keramiken) häufig mit einer überaus dünnen Schicht überzogen, die einen glasurartigen Anflug darstellt. Daher schlug BRONGNIART hierfür den besonderen Namen Lüster vor (*Sprechsaal* **1894**, 1296). Die Art seiner Herstellung ist heute nicht genau bekannt. Es ist nur bekannt, daß diese Glasur im wesentlichen aus Kieselsäure unter Zusatz eines Alkalisalzes als Flußmittel besteht und immer durch ein Metalloxyd gefärbt ist. WARTHA (*Tonind.-Ztg.* **1890**, 171) fand bei der mikroskopischen Untersuchung einer schwarzen, stark lüstrierten Glasur einer griechischen Vase, daß sie aus einem klar durchsichtigen Glase bestand, welches ganz mit ausgeschiedenem Magnetit, Fe_3O_4, durchsetzt war. Nach FRANCHET bestehen die schwarzen emailartigen Überzüge der griechischen Gefäße aus einem Fluß, der nur Alkali (aus Pflanzenasche) und Kieselsäure enthält, und einem Farbkörper, der, im Überschuß angewendet, Opazität hervorruft (*Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1097; *Sprechsaal* **1911**, 593; La Céram. **1911**, No. 279; *Sprechsaal* **1911**, 402).

Die Herstellung der Lüster erfolgt durch Überführung von Edelmetallen, Edelmetallgemischen, Metallen und Metalloxyden u. s. w. in die Form organischer Verbindungen, am besten der Resinate, die sich in ätherischer Öllösung in besonders dünner ununterbrochener Schicht auf keramischen Erzeugnissen und Glaswaren aufstreichen läßt. Beim Erhitzen dieser Schicht auf 600—800° verbrennen alle organischen Bestandteile. Durch einen geringen Gehalt der Lüsterfarben an basischem Wismutnitrat als Fluß erhalten die reduzierten dünnen Metallschichten die Fähigkeit, auf der darunterliegenden Glasuroberfläche fest zu haften. Die Edelmetallüster stehen den Glanzedelmetallen (Bd. IV, 838) nahe. Sie unterscheiden sich von diesen im wesentlichen nur in der Schichtstärke. Die Lüster erscheinen durch ihre besonders dünne Schicht durchsichtig, wobei Goldlüster rosa Farbe und Silberlüster gelbe Farbe besitzt.

Die eigentlichen farbigen Lüster sind Mischungen mit anderen Metallen und Metalloiden unter Zusatz von etwas basischem Wismutnitrat als Fluß (*Sprechsaal* **1898**, 1123, 1483; **1899**, 1181; **1900**, 1406; *Tonind.-Ztg.* **1900**, 1655; STRELE-TSCHEUCHNER, Porzellan- und Glasmalerei. Weimar **1893**, 72; Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **1889**, 330; *Sprechsaal* **1899**, 576; **1895**, 805), in Form der harzsauren Salze in ätherischer Öllösung. Besonders intensive Lüster lassen sich durch Lösungen von Kupfer-, Silicium-, Titan-, Phosphor-, Arsen-, Antimonchlorid erzielen. Hierbei muß der Zusatz von Edelmetallüster gering bleiben, wenn nicht ein Lüster mit ausgesprochen metallischem Ansehen entstehen soll.

Die Chloride der Edelmetalle und die oben genannten Verbindungen lösen sich alle mehr oder weniger leicht in Schwefelbalsam (geschwefeltes Terpentinöl) und ätherischen Ölen. Diese Lösungen können mit Lavendelöl auf den gewünschten Grad verdünnt und müssen zum Haften auf der Glas- oder Glasurunterlage mit basischem Wismutnitrat versetzt werden. Fabrikatorisch werden jetzt Lüster zweckmäßiger durch Benutzung der harzsauren Salze erzeugt, die sich sowohl durch Fällung als auch auf trockenem Wege darstellen lassen. Beim Versetzen von Harzseifenlösungen mit Metallsalzlösungen fallen die Metallresinate als äußerst voluminöse Niederschläge aus, die in ätherischen Ölen leicht löslich sind. Diese Verbindungen entstehen auch durch Zusammenschmelzen der Metalloxyde, -nitrate, -acetate mit Harz (Kolophonium). Als Malmittel werden meist Lavendelöl und Rosmarinöl benutzt (*Dinglers polytechn. Journ.* **157**, 65; Keramos **1924**, 305; H. HECHT, Lehrbuch der Keramik **1930**, 426).

Die Resinatlüster zerfallen nach HECHT in farblose, farbige und aus Gold, Silber und Platin hergestellte Metallüster. Sie sind aber nicht lange haltbar, da sie

schlecht haften und bei nicht genügendem Gehalt an Edelmetallen leicht abreibbar sind (*Keram. Rdsch.* **1927**, 159; vgl. auch Journ. Am. Cer. Soc. **1923**, 389).

Ein Herstellungsbeispiel veranschaulicht die Lüsterfarbenfabrikation in allen Details. Die wichtigste der gebräuchlichsten farblosen Lüsterfarben, der Wismutlüster, wird hergestellt (Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie von BRUNO KERL, S. 1469) aus 10 Tl. krystallisiertem salpetersauren Wismutoxyd, 30 Tl. Kolophonium und 75 Tl. Lavendelöl. Nach dem Schmelzen des in einer Schale auf dem Sandbad erhitzten Kolophoniums fügt man das salpetersaure Wismutoxyd nach und nach in kleinen Mengen unter Umrühren hinzu. Sobald die Flüssigkeit anfängt, sich braun zu färben, gießt man 40 Tl. Lavendelöl in kleinen Anteilen unter dauerndem Umrühren hinzu. Hierauf entfernt man die Schale vom Sandbad, läßt erkalten, fügt der Masse unter Umrühren die noch übrigen 35 Tl. Lavendelöl hinzu und läßt sodann alle nicht aufgelösten Teile sich absetzen. Die entstehende Flüssigkeit läßt man vor ihrer Anwendung entweder durch Stehen an der Luft oder durch gelindes Erwärmen in erforderlicher Weise sich eindicken. Ein anderes Verfahren ist das folgende. Man verreibt 2,3 *g* basisch salpetersaures Wismutoxyd mit 15,3 *g* Kolophonium, erhitzt gelinde auf dem Sandbad bis zur fast völligen Auflösung und setzt 32 *g* Lavendelöl hinzu (*Sprechsaal* **1926**, 25; *Keram. Rdsch.* **1927**, 159).

Es gibt verschiedene Arten der Lüsterglasurtechnik. 1. Die fertig aufgeschmolzene Glasur wird mit Lüsterfarben, deren Haltbarkeit durch einen gewissen Prozentsatz an Edelmetallen, wie Gold, bedingt ist, überzogen und bei etwa 600° gebrannt. 2. Die bleihaltigen Glasuren mit einem erheblichen Gehalt an färbenden Oxyden werden nach dem Glattbrande einem zweiten, stark reduzierenden Feuer (bis etwa 800°) ausgesetzt. Für diese Methode eignen sich gut Kupfer-, Kobalt- oder manganhaltige Bleiglasuren. 3. In der Glasur selbst werden feinkrystalline Ausscheidungen durch Brennen im neutralen Feuer bei etwa SEGER-Kegel 7 und anschließender rascher Abkühlung hervorgerufen. Hierbei werden neben den üblichen färbenden Oxyden Titan-, Molybdän-, Wolfram- oder Vanadinsäure zugesetzt (*Keram. Rdsch.* **1924**, 577). 4. Eine andere Art der Lüsterung beruht auf der Verflüchtigung von Metallschmelzen; hierbei werden entsprechende Chlorid- oder Nitratlösungen nach dem Brande auf das noch glühende Gut aufgespritzt, auf dem nach Verdampfung des Lösungsmittels ein feines Häutchen zurückbleibt. Anschließend wird die Ware einem zweiten Muffelbrande ausgesetzt (*Sprechsaal* **1926**, 60; *Keram. Rdsch.* **1927**, 159).

Lüsterglasuren lassen sich auf allen Scherben hervorbringen; es muß hierbei nur auf entsprechend richtiges Zusammenpassen Rücksicht genommen werden. Auf Steinzeugscherben können Lüsterglasuren beispielsweise dadurch erzeugt werden, daß die färbenden Oxyde von Silber, Kupfer, Mangan, Eisen, Uran, Wismut, Molybdän in die bleihaltigen Glasuren eingeführt werden. Nach dem Glattbrande wird, sobald die Glasurmasse erstarrt ist, eine reduzierende Ofenatmosphäre geschaffen. Eine andere Methode schreibt das Aufspritzen der färbenden Bestandteile als Nitrat- oder Chloridlösung auf das bereits glattgebrannte Besatzgut vor. Besonders gut eignen sich bleihaltige Glasuren mit etwas Zinkgehalt. Kupferoxyd ergibt rote, violette und blaue, Eisenoxyd blaue, schwarze und violette, Titanoxyd (Rutil) blaue, weißschleierige und violette, Molybdän- und Vanadinverbindungen bläuliche Irisierungen. Die besten Erfolge werden bei Zusatz von Silberoxyd erzielt (*Sprechsaal* **1924**, 448). Besondere Effekte werden auch durch Beigabe von Basalt und Trachyt erzielt (*Keram. Rdsch.* **1924**, 577). Blei, Zink und Tonerde geben farblose Lüster (*Sprechsaal* **1905**, 51; **1889**, 577, 650).

Einen farblosen irisierenden Lüster erhält PARKERT durch Fällen einer wässerigen Lösung von 4,75 *g* Alaun mit 300 cm^3 Natronharzseifenlösung. (Diese wird aus 90 Tl. Harz, 300 Tl. n-Natronlauge und Verdünnen mit dem 10fachen Volumen Wasser hergestellt.) Nach dem Filtrieren und Trocknen wird der Rückstand in Terpentinöl gelöst und in Flaschen aufbewahrt (*Keram. Rdsch.* **1927**, 159). Eisenoxyd gibt einen roten Überzug, erzeugt aber bei Gegenwart von Wismutoxyd einen goldfarbenen Ton (*Dinglers polytechn. Journ.* **157**, 65; **159**, 216; **187**, 85; *Sprechsaal* **1925**, 448). Nach KAYSER werden zur Herstellung von Lüsterfarben 10 *g* Wismut in Königswasser gelöst, bis zur sirupartigen Beschaffenheit eingedickt und mit wässeriger Carbolsäure versetzt. Nach Austreibung sämtlicher salzsaurer Dämpfe wird das Ganze in Nitrobenzol oder in einem Gemisch von Nitrobenzol und Spiköl gelöst. In gleicher Weise kann das Verfahren mit Zinn oder 15 *g* salpetersaurem, in 40 *g* reiner Salzsäure gelöstem Uranoxyd ausgeübt werden (Mitt. bayr. Gewerbe-Museum **1882**, 186). Gelbe, perlmutterartige Uranlüster entstehen beispielsweise aus Harzseife und Urannitrat oder beim Schmelzen von Kolophonium mit Urannitrat und folgendem Lösen in Öl (Keramos **1924**, 305). Uranlüster ist intensiv grünlichgelb und

stark glänzend. Mischungen von Uran- und Wismutlüster geben Perlmutterglanz (*Sprechsaal* **1924**, 381). Kupferlüster liefert einen rotbraunen Überzug (Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung **1889**, 330; *Sprechsaal* **1895**, 805; **1899**, 576; **1924**, 381; **1925**, 448; *Keram. Rdsch.* **1927**, 159). Die Farbe von Nickellüster ist hellbraun, während Cadmiumlüster rötlichgelb wirkt. Kobaltlüster liefert einen schokoladebraunen bis schwarzen Überzug. Kobalthaltige, blaue Farben ohne Gold entstehen durch Einbrennen eines Gemenges von organischen Kobalt-, Zink- und Siliciumverbindungen. Bei weiterem Zusatz von organischen Natrium- und Borsäureverbindungen bilden sich dunkle Tönungen (*D. R. P.* 283791).

Alkalische Kupfer- oder kombinierte Metalloxyde enthaltende Zinnglasuren ergeben irisierende Oberflächen, wenn sie nach oxydierender Vorbehandlung mit einem Gemisch aus Ocker oder Kombinationen anderer Erden und Kupfer, Silber und Wismut unter Verwendung von Essig als Medium dekoriert und dann reduzierend behandelt werden (Journ. Am. Cer. Soc. **1923**, 389).

Die Lüsterung von Glas durch Verdampfen kann in verschließbaren Trommeln aus Eisenblech, die auf einem Kohlenfeuer od. dgl. erhitzt werden, erfolgen. Dabei wird das noch rotglühende Glas an der Pfeife unter Drehen den sich entwickelnden Dämpfen ausgesetzt. Für schwarzes Glas kann folgende Mischung verwendet werden: 4 Tl. Zinnsalz, 3 Tl. Bariumnitrat, 3 Tl. Strontiumnitrat, 1 Tl. Schwefel. Als sehr zweckmäßig hat sich ein Zusatz von etwas Bleizucker erwiesen (*Keram. Rdsch.* **1924**, 381; **1925**, 336).

In gleicher Weise werden im Irisierofen Glasknöpfe behandelt. Ein Gemisch aus 88 Tl. Zinnsalz, 7 Tl. Strontiumnitrat und 5 Tl. Chlorbarium ergibt eine rote, ein solches aus 90 Tl. Zinnsalz, 10 Tl. salpetersaurem Wismut eine opalescierende und schließlich eine Salzzusammensetzung aus 80 Tl. Zinnsalz, 5 Tl. Strontiumnitrat und 15 Tl. Chlorbarium eine blaue Nuancierung (*Keram. Rdsch.* **1925**, 355).

Zur Dekoration von Glas (auch Porzellan) werden auch käufliche Metalloxydlüster vor dem Auftragen mit Lösungen von Metallsalzen, wie Chloriden des Phosphors, Chloriden, Nitraten oder Acetaten des Titans, Wolframs u dgl., in ätherischen Ölen behandelt. Hierbei werden die Metallüster in säure- und wetterbeständige Phosphate, Titanate, Wolframate u. dgl. übergeführt (*D. R. P.* 94862).

Von den keramischen Produkten wird besonders das Porzellan durch Lüster verziert. Ein Goldlüster entsteht beispielsweise aus 1 *kg* Glanzgold und 3 *kg* Wismutlüster (H. Hecht, Lehrbuch der Keramik **1930**, 426). Wird aufgebrannter Silberlüster mit Glanzgold uberdeckt, dann entstehen beim nochmaligen Erhitzen durch Zusammenziehen des Silbers moiréartige, durch rötliche Ränder begrenzte marmorierte Zeichnungen (*Dinglers polytechn. Journ* 226, 305). Werden aus Chlorsilber oder Lösungen von Silberseife in Fetten oder ätherischen Ölen hergestellte, gelbe Silberluster auf blaufarbigem Porzellan eingebrannt, so entstehen intensiv glänzende grune Cantharidenlüster (Edelmet.-Ind. **1912**, 285).

Sollen auf Emailgefäßen Lüster eingebrannt werden, so sind die betreffenden Stellen vorher anzuätzen (*Keram. Rdsch.* **1924**, 613).

Nach Watkins geben saure Glasuren die besten Perlmuttereffekte. Eine gleich gute Wirkung wird bei hohem Blei- und niedrigem Kalkgehalt erzielt. Zum Verdampfen eignet sich bei einem Säureverhältnis von $B_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$ und $1 : 2{,}5$ folgendes Gemisch: 2 Tl. Bariumnitrat, 1 Tl. Strontiumnitrat, 3 Tl. Zinnchlorid, 0,5 Tl. Wismutnitrat und 1 Tl. Schwefel (Journ. Am. Cer. Soc. **1922**, 28).

Die mit Kupfersulfid oder Kupferoxydul hergestellten rotgoldfarbenen Lüster sind wenig beständig; sie werden mit einem beim Aufbrennen nicht schmelzenden indifferenten Körper, wie Kaminruß, Bolus, Braunstein, Ocker Eisenoxyd, verrieben und reduzierend bei Seger-Kegel 022–020 gebrannt. Beispiele: *a)* 10 Tl. Schwefelkupfer, 5 Tl. Schwefeleisen, 1 Tl. Schwefelsilber, 12 Tl. gelber oder roter Ocker; *b)* 5 Tl. Schwefelkupfer, 2 Tl. salpetersaures Silber, 1 Tl. Eisenoxyd, 4 Tl. armenischer Bolus (*Keram. Rdsch.* **1927**, 159)

Die Verwendung von Ocker und Schwefelkupfer führt Franchet in einer arabischen und italienischen Vorschrift aus. Arabisches Rezept: 26,87 Tl. Schwefelkupfer, 1,15 Tl. Schwefelsilber, 71,98 Tl. Rotocker; es wird ein Teil des roten Ockers durch an sich indifferenten Zinnober im italienischen Rezept ersetzt: 24,74 Tl. Schwefelkupfer, 1,03 Tl. Schwefelsilber, 24,74 Tl. Schwefelquecksilber, 49,49 Tl. Rotocker (*Compt. rend. Acad. Sciences* **1905**, 1020, 1237; *Sprechsaal* **1906**, 675).

Literatur: Wallis, Persian lustre vases. London **1899**; Furnival, Leadless decorative tiles, faience and mosaic. Stoke-on-Trent **1904**; Church, Engl. earthenware. London **1911**; Burgers, Old pottery and porcelain. London **1916**; Staley, Journ. Am. Cer. Soc. **1918**, 640; Evans, Lustre pottery. London **1920**; Schurecht, New Jersey Ceramist **1921**, 31; Budnikoff, *Ztschr. angew. Chem.* **1922**, 653; Esslen, *Naturwiss.* **1922**, 1056; Akatsuka, Rep. Pott. Labor. Kioto **1922**, 57; Transact. Cer. Soc. (Engl.) Abstr. **1922/23**, 112; Rhead, Journ. Am. Cer. Soc. **1923**, 389; Forsyht, Pott. Gaz. **1923**, 95; Searle, The chemistry and physics of clays and other ceramic materials. London **1924**; Schulz, *Melliands Textilber.* **1924**, 25; *Sprechsaal* **1924**, 597, Frage 136; Parkert, Die Irisationstechnik. Coburg **1925**; Bancroft und Allen, Journ. Phys. Chem. (Ithaca) **1925**, 564; Zocher und Reinicke, Ztschr. f. Physik **1925**, 12; Thomas, Pink lustre, London **1926**, Fragekasten *Keram. Rdsch.* **1926**. 561, 610; Lorah, Journ. Am. Cer. Soc. **1927**, 813; Hermann, Die Glas-, Porzellan- und Emailmalerei, 3. Aufl., 264; Thorne, Pink lustre pottery. London **1927**; Siroky-Sidney, *Sprechsaal* **1928**, 1004; Breitenfeld, *Keram. Rdsch.* **1929**, 329; Jacquet, ebenda **1929**, 273, 291; Searle, An Encyclopaedia of the ceramic industries, Vol. II, London **1930**, 275. *F. Singer.*

Luteoglandol s. Organpräparate.

Lycetol (*I. G.*), weinsaures 2,5-Dimethylpiperazin, weißes Pulver. *Schmelzp.* 250°. Die Base

$$CH_3\cdot CH\begin{matrix}<NH\cdot CH_2>\\ <CH_2\cdot NH>\end{matrix}CH\cdot CH_3$$

wird erhalten durch Reduktion von Dimethylpyrazin. Letzteres wird hergestellt durch Destillation von Glycerin mit Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat

(*D. R. P.* 73704, *Bayer*) bzw. Ammoniumphosphat (*D. R. P.* 75298, *Bayer*). Sehr gute Ausbeuten lieferte auch die Oxydation von Aminoaceton (S. GABRIEL, *D. R. P.* 76086; *B.* **26**, 2205). Dimethylpiperazin (*Schmelzp.* 118°, Kp_{760} 162°) ist in Wasser sehr leicht löslich, bildet leicht lösliche Salze mit Harnsäure und findet daher Anwendung in Form des Tartrates als Gichtmittel, zweckmäßig zusammen mit gebrannter Magnesia (Tabletten zu 1 *g*). *Dohrn.*

Lycopodium (Bärlappsamen, semen Lycopodii) heißen die reifen Sporen von Lycopodium clavatum Linné. Die über das nördliche und mittlere Europa, Amerika und Asien verbreitete Pflanze wird in der Schweiz, in Deutschland und hauptsächlich in Rußland gesammelt; die Sporen werden durch Sieben aus den getrockneten Ähren gewonnen.

Eigenschaften. Lycopodium ist ein gelbes, leichtbewegliches Pulver ohne Geruch und Geschmack, das auf Wasser schwimmt, ohne sich zu benetzen; es haftet leicht, besonders an feuchten Flächen, u. zw. in einkörniger Schicht. In eine Flamme geblasen, verpufft es. Alkohol wird durch Lycopodium an der Luft langsam in Acetaldehyd verwandelt. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Sporen als durchscheinende, nahezu gleichgroße Tetraeder von 30—35 μ Durchmesser, von deren Begrenzungsflächen die eine stärker gewölbt ist, während die übrigen fast eben sind. Die Flächen sind von einem erhabenen Netzwerk 5—6eckiger Maschen bedeckt. Die Sporen sind mit einem flüssigen Öl gefüllt. Die intakte Sporenhaut ist fast undurchlässig für das Öl, so daß Chloroform oder Äther aus dem unzerriebenen Korn nur wenig Öl extrahieren. Beim Reiben verliert das Pulver durch Zerreißen der Wandung und Austritt von Öl seine leichte Beweglichkeit. Die leichte Beweglichkeit, d. h. der Mangel an Adhäsion der einzelnen Lycopodiumkörner aneinander, hängt mit der reliefartigen Oberfläche des Lycopodiumkornes zusammen. Pulver mit glatten Körnern von ähnlicher Größenordnung wie Lycopodium sind stark klümperig, z. B. Kartoffelmehl. Mischt man aber zu Kartoffelmehl nur 1—2% eines ganz feinen Pulvers, z. B. Magnesiumoxyd, so besetzen die Magnesiumoxydkryställchen die Oberflächen der verhältnismäßig großen Stärkekörner mit festhaftenden Zacken, und nun haften die Körner nicht mehr aneinander, und die Mischung ist ebenso leicht beweglich geworden wie Lycopodium (PINKUS und UNNA, Monatshefte f. prakt. Dermatologie **47**, 341 [1908]).

Zusammensetzung. Lycopodium enthält neben 1,15% (das *D. A. B.* gestattet 3%) Asche 1½—3% Rohrzucker und 50% grüngelbes Öl vom *spez. Gew.* 0,925 bei 15°, das bei —22° noch nicht erstarrt (SCHÄDLER, Technologie d. Fette und Öle 657 [1892]). LANGER (*Arch. Pharmaz.* 227, 241, 289, 625 [1889]) fand in dem verseiften Öl neben Myristinsäure und Glycerin 86% einer Säure $C_{16}H_{30}O_2$, die er als flüssige Lycopodiumölsäure bezeichnet. BUKOWSKY (Dissertation Dorpat. Referat *Chem.-Ztg.* **13**, 174 [1889]) hält die Säure zum größten Teil für Olsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Daneben fand er 2% einer gesättigten Säure vom *Schmelzp.* 90—92°, ferner Arachinsäure, Palmitinsäure und Phytosterin. Vgl. auch MATHES und SERGER (*Arch. Pharmaz.* **247**, 423 [1909]), die die LANGERsche Säure, $C_{16}H_{30}O_2$, auch in Reinfarnblüten gefunden haben. Beim Kochen der Sporen mit Kalilauge entweicht Methylamin (LANGER, *Arch. Pharmaz.* 227, 301).

Verwendung. In der Feuerwerkerei als Blitzpulver, in der Pharmacie bei Blasenkatarrh als krampfwidriges Mittel, zum Einhüllen von Pillen und als Streupuder, in der Formerei zum Trennen feuchter Sandflächen voneinander und vom Modell. Für letzteren Verwendungszweck wird es vielfach ersetzt durch Pulver, die in Wasserabstoßung, Korngröße, Anhaftbarkeit und Leichtbeweglichkeit dem Lycopodium möglichst nahe kommen. Es wurden vorgeschlagen: Asphalt, Bernstein, Braunkohle, Kolophonium, Kork, Lycoperdon, die an sich wasserabstoßend sind, und Bimsstein, Gips, Kreide, Kieselgur, Kohlenstaub, Koks, Preßkohlenasche, Holz, Stroh, Steinnuß, Ziegel, Stärke von Kartoffeln, Mais und Arow-root, Schwefel, Talkum, Zinkoxyd, die mit Öl, Harz, Wachs getränkt oder umhüllt werden.

Vorschrift für Lycopodiumersatz für pharmazeutische Zwecke: 100 Tl. Kartoffelstärke, 2,5 Tl. Magnesia usta levissima, 3,5 Tl. gemahlenes Carnaubawachs, 4 Tl. Curcumalösung oder 0,04 Tl. Sudan I werden gemischt; die Mischung wird erhitzt und nach dem Erkalten durch Seidengaze mit 5000 Maschen auf 1 cm^2 gesiebt.

Vorschrift für Lycopodiumersatz für Gießereizwecke: 100 Tl. feingemahlene Ziegel werden mit 2 Tl. Kolophonium oder 100 Tl. feingemahlener Kalkstein mit 2 Tl. Stearin und 0,02 Tl. Sudan G auf 120° erhitzt und nach dem Erkalten gesiebt.

Die folgenden *D. R. P.* (Kl. 31 c, Gr. 2), von denen die fettgedruckten über 10 Jahre durchgehalten wurden, befassen sich mit der Herstellung von Lycopodiumersatz: 77693, **141380**, **146774**, 154607, 157061, 158224, 163269, 163832, 165411, 165578, 165865, 169568, **170480**, 174876, 183499, 184907, **184981**, 190090, 191157, 194336, 201712, 207332, **222212**, 228961, 246177, 291546, 307362 311294, 326881, 334680, 342004, 402801.

Der Preis pro 1 *kg* betrug bis 1900 etwa 3 M.; 1904 stieg er auf 10—12 M, um dann durch die Ersatzstoffe auf etwa 4 M. herabgedrückt zu werden. Der hohe Preis reizt zu Verfälschungen, die am einfachsten durch das Mikroskop entdeckt werden; doch setzen mäßige, in betrügerischer Absicht gemachte Zusätze (Schwefel, Stärke, Dextrin, mineralische Puder) die technische Brauchbarkeit weniger herab als klumperige Beschaffenheit, die sich auf Beschädigung der Körnchen beim Sieben oder auf das Sammeln unreifer Pflanzen zurückführen läßt. *G. Pinkus.*

Lysalbinsäure, über Herstellung und Verwendung s. Bd. **III**, 351. Über Gewinnung aus Lederabfällen durch Behandeln mit Ätzalkalien s. *Schweiz. P.* 87189 (*Chem. Ztrlbl.* **1921**, II, 817). Hierbei wird ein Gemisch von Lysalbin- und Protalbinsäure gewonnen, das als Wasch- und Walkmittel für Textilfasern (Egalisal und Nutrilan) Verwendung findet (CHEM. FABRIK GRÜNAU, LANDSHOFF UND MEYER A. G., *Schweiz. P.* 87188 [1916]). Lysalbinsäure als solche oder im Gemisch mit Protalbinsäure wird ferner benutzt als Schutzkolloid für die Herstellung kolloidaler Metalle und Metalloxyde (vgl. die diesbezüglichen *D. R. P.* unter Kolloide, Bd. **VI**, 715, 716). *Ullmann.*

Lysoform (LYSOFORM-GES., Berlin) ist eine gelbe, angenehm riechende Formaldehyd-Kaliseifen-Lösung, wird hergestellt nach *D. R. P.* 141 744, 145 390 aus Formaldehydlösung und Kaliseife; enthält 6—7% Formaldehyd und 20% Fettsäuren als Kaliseife. Desinfektionsmittel, wirkt durch den Formaldehydgehalt desodorisierend, jedoch nicht stark bactericid gegen pathogene Bakterien. Wird benutzt als 2—5%ige Lösung. *Dohrn.*

Lysol (SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) ist ein Gemenge von Alkaliverbindungen der Phenole mit Fett- und Harzseifen, hergestellt durch Kochen eines Gemisches von Kresolen (vorzugsweise m- und p-Kresol), Fetten und Harzen mit Alkalien. Braune ölige Flüssigkeit, als Desinficiens gebraucht in 1—3%iger Lösung (vgl. auch Bd. **III**, 584). *Dohrn.*

M

Magenta (*Geigy*) ist gleich Fuchsin, Bd. V, 436.

Magnesium, *Mg*, Atomgewicht 24,32, in reinem Zustande silberweißes, lebhaft glänzendes, meist aber durch oberflächliche Oxydation mattweiß erscheinendes, 2wertiges Metall, das chemisch den Erdalkalimetallen einerseits, dem Zink andererseits nahesteht. Es ist im Bruch schwach krystallinisch, fast so hart wie Kalkspat, ziemlich geschmeidig, läßt sich in reinem Zustande zu dünnem Blech auswalzen, zu Draht ziehen, hämmern und feilen, wird aber durch Verunreinigungen leicht spröde. Es schmilzt bei 650° und ist in der Glühhitze, um 1120°, flüchtig, etwa wie Zink; im Vakuum verdampft es und kondensiert sich in Krystallen. Bei 0,2—0,5 *mm* Druck soll es nach dem *A. P.* 1 594 344 der AMERICAN MAGNESIUM CORP. schon bei 600° verdampfen und eisenfreie Krystalle liefern, die unterhalb 650° zu Barren, Stäben u. s. w. gepreßt werden können. Sein *spez. Gew.* ist 1,74 bei 20°, 1,47 bei 750°, die Wärmeleitungsfähigkeit zwischen 0 und 100° 0,3760, die spezifische Wärme zwischen — 180 und + 20° 0,2234. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei 0° $24,47 \times 10^{-4}$, bei 100° $17,5 \times 10^{-4}$ (*Hg* bei 0° $1,063 \times 10^{-4}$, *Cu* bei 0° $63,4 \times 10^{-4}$). In der elektrischen Spannungsreihe zeigt es — 1,800 *V* (gegen *Na* — 2,715 und *Al* — 1,300).

An trockener Luft ist Magnesium beständig, an gewöhnlicher (feuchter) Luft läuft es wie Zink oberflächlich an; etwas über seinen Schmelzpunkt an der Luft erhitzt, verbrennt es mit äußerst starkem, blendend weißem Licht unter Entwicklung eines starken weißen Rauches von Oxyd. Das Magnesiumlicht besitzt eine große chemische Wirksamkeit; bei seiner Anwendung ist Vorsicht erforderlich, da es das Sehvermögen beeinträchtigt. Luftfreies, kaltes Wasser wirkt nicht auf Magnesium, siedendes Wasser entwickelt etwas Wasserstoff, Wasserdampf wird zersetzt. Mit Stickstoff bildet das Metall in der Hitze Magnesiumnitrid. Die Stickoxyde unterhalten die Verbrennung des brennenden Magnesiums. Schwefel vereinigt sich erst bei Glühhitze unter lebhafter Feuererscheinung mit *Mg*; Schwefeldioxyd wird von glühendem *Mg* zersetzt, das darin weiter brennt. Schwefelwasserstoff greift bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. In feuchtem Chlor entzündet sich *Mg* schon bei gewöhnlicher Temperatur, in erhitztem Zustande verbrennt es in Chlorgas unter lebhafter Lichterscheinung; flüssiges, wasserfreies Chlor und kaltes, trockenes Chlorgas sind ohne Einwirkung. Mit Kohlenstoff liefert *Mg* bei höherer Temperatur Carbid; auch Schwefelkohlenstoffdämpfe werden in der Hitze von *Mg* zersetzt. In wässerigen Säuren ist *Mg* leicht löslich, *konz.* Schwefelsäure löst nur schwierig unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Wässerige Lösungen von Alkalien wirken in der Kälte nicht auf *Mg*, Alkalicarbonat-, insbondere -bicarbonatlösungen, auch Ammonsalze, lösen es jedoch, besonders beim Erwärmen. Trockene Oxyde, Hydroxyde und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien werden in der Hitze, zum Teil (Lithium, Natrium) unter explosionsartiger Heftigkeit, reduziert, desgleichen eine Reihe anderer Oxyde, wie des Siliciums, Bors, Aluminiums, Berylliums und der Schwermetalle. Aus den wässerigen Lösungen zahlreicher Metallsalze fällt *Mg* die Metalle, teils als solche, teils als Hydroxyde, indem es sich selbst unter Wasserstoffentwicklung löst. Im trockenen Zustande reduziert es in der Hitze sogar die

Alkalichloride und die übrigen Salze um so leichter, je weiter aufwärts im periodischen System deren Metalle stehen. Silicate werden unter Freiwerden von Silicium neben Metall reduziert. Magnesium verbindet sich, wie GRIGNARD fand, mit Brom- und Jodalkylen in ätherischer Lösung zu den reaktionsfähigen Halogenalkyl-Magnesiumverbindungen, ebenso mit Brom- oder Jodbenzol oder analogen Verbindungen bei Gegenwart von Jod. *Mg* bildet mit *Si* und einer großen Zahl von Metallen, wie Lithium, Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium, Wismut, Antimon, Tellur, Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Nickel, Kupfer, Silber und Gold, Legierungen, die im allgemeinen spröde, härter als die Legierungsmetalle und leicht durch Luft und Wasser oxydierbar sind. Ausnahmen hiervon machen gewisse Legierungen von Magnesium mit Aluminium, mit Zink, mit Zink und Kupfer bzw. Nickel und Aluminium. Über Legierungen s. Magnesiumlegierungen.

Geschichtliches. Magnesium hat zuerst BUSSY 1830 (*Poggendorf Ann.* **18**, 140) durch Einwirken von Kaliumdämpfen auf erhitztes Magnesiumchlorid erhalten; in größeren Mengen haben es ST. CLAIRE-DEVILLE und CARON (*Ann. Chim.* [3] **67**, 340 [1863]) durch Zusammenschmelzen von Natrium mit Magnesiumchlorid, dem ein Flußmittel aus Calciumfluorid, Natrium- und Kaliumchlorid zugesetzt war, hergestellt. Elektrolytisch hat es DAVY aus schwach befeuchtetem Magnesiumsulfat mit Quecksilberkathode als Amalgam erhalten, und rein hat es FARADAY 1833 durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid gewonnen. BUNSEN hat es 1852 (*A.* **82**, 137) durch Elektrolyse von durch Schmelzen mit Salmiak entwässertem geschmolzenen Magnesiumchlorid mit Hilfe einer besonders gestalteten Kathode in größeren Mengen laboratoriumsmäßig mit 59,8% Stromausbeute dargestellt. Er benutzte dazu einen Porzellantiegel, der durch eine von oben eingesetzte, bis zur halben Tiefe herabreichende Porzellanplatte geteilt und mittels eines die eingekeilten, aus Retortenkohle bestehenden Elektroden tragenden Deckels bedeckt war; von den schwach sichelförmig einander zugekrümmten Elektroden war die eine, die Kathode, mit sägeförmigen Einschnitten versehen. Des gleichen Verfahrens, jedoch mit abgeänderter Apparatur und mit Anwendung der leichter entwässerbaren Doppelhaloide, insbesondere des Carnallits, und unter Einleiten reduzierender Gase in das geschlossene Elektrolysiergefäß, bediente sich GRÄTZEL 1883 (*D. R. P.* 26962). Weitere Apparate, die sich mehr oder weniger hierauf aufbauen, sind unter andern angegeben worden von BORCHERS (*Ztschr. Elektrochem.* **1**, 420 [1894]), HORNUNG und KASEMEYER (*D. R. P.* 46334 [1888]), GRÄTZEL (*D. R. P.* 58600). FERD. FISCHER (Handbuch der chem. Technologie **1893**, 344), HAAG und GLINICKE (*D. R. P.* 163 413). Auch ASHCROFT hat seine Methode der doppelpoligen Elektrode (s. bei Natrium) auf die Gewinnung von Magnesium ausgedehnt (*D R. P.* 409 431).

Die Bedingungen der günstigen Abscheidung hat zuerst F. ÖTTEL (*Ztschr. Elektrochem.* **2**, 394 [1895]) eingehender untersucht. Er hat insbesondere auf die Notwendigkeit der Vermeidung eines Gehalts an Magnesiumsulfat in der Schmelze, welches zur Bildung von Oxydhäutchen und zur mangelhaften Vereinigung der entstehenden Magnesiumkügelchen Veranlassung gebe, sowie der Ausschließung jeglichen Feuchtigkeitsgehalts im Elektrolyten und während der Elektrolyse hingewiesen. Diese Untersuchungen haben späterhin wesentliche Ergänzung erfahren durch die Untersuchungen von HOHLER, Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Magnesiums, Dissert. Zürich 1904; A. ÖTTEL, Über die elektrolytische Abscheidung von Magnesium, Dissert. Dresden 1908; WEBER, Versuche zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium, Dissert. Darmstadt 1907; KUNZE, Über schmelzflüssigen Carnallit, Dissert. Berlin 1912 (s auch ARNDT und KUNZE, *Ztschr. Elektrochem.* **18**, 994).

In Nordamerika haben sich v. KÜGELGEN und SEWARD bei der VIRGINIA LABORATORY CO. mit der Herstellung von Magnesium eifrig beschäftigt und Vorschläge über die Zusammensetzung des Elektrolyten wie über den Bau des Apparats gemacht (vgl. z. B. die *D. R. P.* 247 444, *F. P.* 426 749, *A. P.* 868 226, 880 489, 900 961, 931 092). Um einen schwereren Elektrolyten, in dem das Magnesium hochsteigen kann und der gleichzeitig niedrigen Schmelzpunkt besitzt, zu erhalten, setzen sie dem schon früher benutzten „Dreisalzgemisch" (Carnallit mit Natriumchlorid) noch Fluoride, insbesondere Erdalkalifluoride, zu; ihr Apparat stimmt im wesentlichen mit dem für Natrium (s. dort) vorgeschlagenen überein. Bemerkt mag hier sein, daß reine Fluoridbäder, z. B. aus Magnesiumfluorid und Natriumfluorid, keine brauchbare Ausbeute ergaben, wohl weil (nach WEBER, a. a. O.) sich hierbei Natrium ausscheidet. Nach den neueren Untersuchungen von G. GRUBE (*Ztschr. Elektrochem.* **33**, 481 [1927], **36** 129 [1930]) läßt sich aus einem Gemisch von 8% NaF, 56% MgF_2, 36% BaF_2, das dauernd mit MgO gesättigt wird, durch Elektrolyse bei 850° reines *Mg* mit einer Stromausbeute von 46–53% abscheiden. WALLACE und WASSMER (*A. P.* 1 079 079 [1913]) empfehlen als Elektrolyt ein schmelzflüssiges Gemenge von Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfid, weil sich hierbei anstatt des schwerhandlichen Chlors Schwefelchlorid bildet, das, in einer Stickstoffatmosphäre entwickelt und abgeführt, die Gefäße nicht angreift.

Auch der ursprüngliche, rein chemisch-thermische Weg, den schon BUSSY und DEVILLE eingeschlagen hatten, ist weiter verfolgt worden, so von PETITJEAN (*Dinglers polytechn. Journ.* 1858, 148, 371), der Magnesiumsulfid mit Eisen, von BASSET (*F. P* 256 931 [1897]), der Magnesiumsulfid mit Zink, und von GUNTZ (*F. P.* 365 761 [1906]), der Magnesiumoxyd oder Magnesiumchlorid unter Zufügung von Schmelzmitteln, wie Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumfluorid, im geschlossenen elektrischen Ofen unter Luftverdünnung mit Calcium reduzieren will. Auf die Zersetzung von Magnesiumoxyd durch Erhitzen mit Aluminiumpulver im evakuierten Stahlrohr, die der üblichen Schmelzelektrolyse überlegen sei, macht MATIGNON (*Compt. rend. Acad. Sciences* **16**, 536 [1913]) aufmerksam. KOEHLER (*A. P.* 1 650 893) will *Mg* durch Destillation und Kondensation gewinnen, indem

er mit Kohle gemengte und gepreßte Magnesiumverbindungen in Kohlenwasserstoffen hoch erhitzt, ein recht aussichtsloses Verfahren. Die ANGLO-CALIFORNIAN TRUST CO. (*A. P.* 1 631 544) erhitzt Magnesiumverbindungen in Gegenwart kohlehaltiger Stoffe in Stickstoffatmosphäre und reduziert die erhaltenen Nitride, z. B. mit Eisen, bei hoher Temperatur im Vakuum, wobei *Mg* abdestilliert. Auch die *D. R. P.* 456 806 und 466 551 der ALUMIUM-INDUSTRIE A.-G., Neuhausen, bezwecken die elektrothermische Gewinnung.

Schließlich hat man auch geglaubt, durch Elektrolyse wasseriger Magnesiumlösungen zum Ziel zu gelangen, aber, wie begreiflich, bei der großen Neigung des feinverteilten Magnesiums, sich mit Wasser zu oxydieren, ohne technisch brauchbaren Erfolg.

Herstellung. Sichere Angaben über die fabrikmäßige Herstellung des Magnesiums sind nicht zu erhalten, da die Fabriken ihr Verfahren streng geheimhalten. Man kann jedoch aus der Richtung, welche die in der Patentliteratur niedergelegten Bestrebungen genommen haben, und aus den Andeutungen der Veröffentlichungen über wissenschaftliche Forschungen, z. B. von RUFF und BUSCH (*Ztschr. anorgan. Chem.* **144**, 87 [1925]); NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **1925**, 481; **1926**, 274); von ARNDT (*Metall u. Erz* **1926**, 302), die zum Zweck die Feststellung der Vorgänge und Bedingungen bei der Elektrolyse schmelzflüssiger Magnesiumsalze haben, sowie aus vereinzelten amerikanischen Mitteilungen, z. B. von KEYES (vgl. *Chem.-Ztg.* **1927**, 645), entnehmen, daß das Magnesium fast allgemein durch Elektrolyse des gereinigten natürlichen oder künstlichen Carnallits gewonnen wird, da er bei der wegen des hochliegenden Schmelzpunktes des Magnesiums anzuwendenden hohen Temperatur weniger flüchtig als Magnesiumchlorid ist. Statt des reinen Carnallits wird wahrscheinlich auch das von der ALUMINIUM- UND MAGNESIUMFABRIK HEMELINGEN angegebene Dreisalzgemisch $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$ verwendet (s. deren *D. R. P.* 115 015) sowie ein Gemisch von 70% $NaCl$ mit 30% $MgCl_2$ (DOW CHEMICAL CO). Um eine leichtere Vereinigung des in feinen Kügelchen ausgeschiedenen Magnesiums zu größeren Schmelzmassen, die der Gefahr der Verbrennung an der Luft oder in dem in der Schmelze gelösten Chlorgas weniger unterliegen, zu bewirken, erhält das Bad noch einen Zusatz von 1–5% Calciumfluorid; dadurch wird gleichzeitig das *spez. Gew.* des Bades gegenüber dem Magnesium erhöht, so daß dieses sicher nach oben steigt. Das Salzgemisch $MgCl_2 \cdot 2KCl$ besitzt einen *Schmelzp.* von 485°, während das Magnesium bei 650° schmilzt; die Badtemperatur wird daher zweckmäßig hoher, auf 700 bis 750° gehalten. Bei dieser Temperatur hat die Carnallitschmelze eine Dichte von 1,658; die einen Überschuß an Alkalichlorid enthaltende Schmelze hat (bei 600°) eine Dichte von 1,685. Obwohl diese hohe Badtemperatur nach A. ÖTTEL die Stromausbeute etwas beeinträchtigt, ist sie doch in Kauf zu nehmen gegenüber den Verlusten durch die bei niedrigerer Temperatur erfolgende schwammförmige Ausscheidung des Magnesiums, welche TUCKER und JOUARD (*Met. and Chem. Eng.* **8**, 333 [1910]) empfehlen. Die Elektrolyse selbst hat man, dem Beispiel von GRÄTZEL und BORCHERS folgend, anfangs in einem eisernen Kessel, der gleichzeitig als Kathode diente und beheizt werden konnte, mit einer von oben durch den mit Chlorableitung versehenen Deckel eingeführten, seitlich isolierend umhüllten Anode aus ACHESON-Graphit durchgeführt. Einführung eines reduzierenden Gases während der Elektrolyse erwies sich als nicht erforderlich; es genügt, das entwickelte Chlorgas ständig abzusaugen.

Wenn man hierbei nach obigem Verfahren den Elektrolyten schwerer als Magnesium macht und im Schmelzfluß erhält, steigt das Metall nach oben und kann da mit Sieblöffeln zeitweilig ausgeschöpft oder bei Anwendung einer Mittelkathode (s. u) unter einer im Deckel hebbaren Glocke (nach *D. R. P.* 302 024) gesammelt werden. Die Gefahr, daß es in Berührung mit dem ausgeschiedenen Chlor verbrennt, ist nicht so bedeutend, wie man befürchten möchte, da die größeren Magnesiumteilchen, wie sie bei erhöhter Kathodenstromdichte enstehen, von der Anode abgestoßen und auch durch das wasserfreie Chlorgas nicht leicht angegriffen werden. Ob man etwa hierbei den Kessel aus 2 Teilen, einem zylindrischen,

als Kathode dienenden und einem davon durch isolierenden Ringflansch getrennten stromlosen Bodenteil, zusammengesetzt hat, um die Magnesiumentwicklung auf die senkrechte Wandung zu beschränken, ist nicht bekannt geworden.

Da die höhere Kathodenstromdichte eine wesentlich kleinere Oberfläche für die Kathode als für die Anode bedingt und da mit dieser auch gleichzeitig eine Durchheizung des Bades durch den Strom selbst sich verbinden läßt, so wird eine äußere Beheizung entbehrlich, und der Apparat kann, wie z. B. von v. KÜGELGEN und SEWARD vorgeschlagen, zweckmäßiger aufgebaut werden, indem man eine besondere Kathode aus Eisen zentral anordnet und sie mit konzentrisch dazu gestellten Anodenstäben oder auf die Kesselwand aufgelegten Anodenplatten umgibt. Bei genügender Kühlung von außen bedeckt alsdann eine erstarrte Salzschicht die freiliegende Innenwand des eisernen Kessels, so daß dieser hierdurch gegen den Angriff durch das Bad und das Chlor geschützt und auch das störende Heraufkriechen der Salzschmelze verhindert ist. Immerhin dürfte eine gewisse Trennung von Kathoden- und Anodenraum, wenigstens im obersten Teil des Bades, z. B. wie von SEWARD und v. KÜGELGEN (s. *Ztschr. Elektrochem.* **1912**, 791; *D. R. P.* 247444; s. auch bei Natrium) vorgeschlagen wird, durch eine an der Badoberfläche mittels Kühlrohre geschaffene ringförmige Salzkruste sich nützlich erweisen.

Ob die Gewinnung des Magnesiums mittels „Berührungselektrode" nach Art der Calciumgewinnung (s. Bd. **II**, 747), wobei sich das Metall an der stabförmigen Kathode ansetzt und seiner Bildung entsprechend aus dem Bade gehoben wird, hierbei selbst als Kathode dienend, im großen ausgeführt wird, ist nicht bekannt geworden; nach Mitteilungen von KUNZE und A. ÖTTEL (a. a. O.) soll sich dadurch infolge der außerordentlich hohen Stromdichte ein hoher Kaliumgehalt des Metalls ergeben.

Wegen der zunehmenden Verarmung des Bades an Magnesiumchlorid ist von Zeit zu Zeit entwässertes Magnesiumchlorid zuzusetzen; ängstliche Innehaltung der oben angegebenen Verhältnisse ist nicht erforderlich. Nach A. ÖTTEL kann das Molekelverhältnis von KCl zu $MgCl_2$ bis auf $1:{}^1/_8$ fallen, ohne daß bei der angegebenen Badtemperatur beträchtliche Mengen Kalium in das Metall übergehen, sofern man nur die Kathodenstromdichte nicht zu hoch ansteigen läßt. Bei guter Arbeit kommt der Kaliumgehalt nicht über 0,1%.

Nach A. ÖTTEL kann die Stromdichte an der Kathode 30–40 $Amp./dm^2$ und die Temperatur bis zu 800° (nach BORCHERS 700°) betragen, ohne daß die Stromausbeute (75%) wesentlich sinkt. Die Zersetzungsspannung ist bei 700° etwa 3,2 *V*. Da die Badspannung auch von dem Elektrodenabstande (Badwiderstand) beeinflußt wird, also von dem besonderen Bau des Elektrolysierapparats abhängt, so läßt sie sich nicht für alle Fälle genau festlegen; sie beträgt wohl meist zwischen 5 und 8 *V*. Nimmt man sie zu 6 *V* und die Stromausbeute zu 70%, so kommen auf 1 *kg* Magnesium 19 *kWh* Energieverbrauch. Nach BILLITER (s. Literatur) soll der Energieverbrauch bei der DOW CHEMICAL Co. in großen Einheiten etwa 22 *kWh/kg Mg* betragen (s. auch ARNDT, *Metall u. Erz* **1926**, 302).

Wie schon oben angegeben, muß der Elektrolyt sehr rein, insbesondere frei von jeglichem Wassergehalt sein. Wenn dies auch bei dem Ausgangsmaterial, dem Carnallit, leichter gelingt, so macht die Entwässerung und Schmelzung des als Zusatz zur Aufrechthaltung der Elektrolyse unentbehrlichen Magnesiumchlorids wegen seiner Neigung, sich beim Abdampfen der Lösung und dem darauffolgenden Schmelzen gerade in Anwesenheit von Wasser zu zersetzen, besondere Schwierigkeiten. An Stelle der von BUNSEN vorgeschlagenen kostspieligen Schmelzung mit Chlorammoniumzusatz führt man während des Erhitzens, das zweckmäßig im Vakuum geschieht, unter Umständen bei gleichzeitiger, die Wasserzersetzung fördernder Elektrolyse Chlorwasserstoffgas ein. Reste von SO_3-Gehalt konnen durch Einrühren von Holzkohle beseitigt werden. Mittels geschickter Badanordnung (Anode in der Mitte eintauchend, Elektrolytsalzschmelze leichter als Magnesium) soll man nach

D. R. P. 450 469 der THE DOW CHEMICAL CO. auch wasserhaltiges Magnesiumchlorid bei der Elektrolyse nachsetzen können, weil das entwickelte Chlor sich mit dem Wasser umsetze und so mit der Schmelze nicht mehr zusammenkomme (vgl. auch *E. P.* 254 050).

Geeignete Einrichtungen sind unter anderen beschrieben im *D. R. P.* 485 290 und im *F. P.* 618 875, 626 497. Uber die elektrolytische Gewinnung von *Mg* aus *Mg*-Legierungen s. *Schweiz. P.* 133 251, 133 519, 134 995 der ALUMINIUM-INDUSTRIE A G, Neuhausen.

In den Vereinigten Staaten war man, wie es scheint, zu einem Verfahren übergegangen, das der Aluminiumherstellung nachgebildet ist, indem man einer aus MgF_2 mit BaF_2 und NaF zusammengesetzten Schmelze (*Schmelzp.* 950°, *D* 3,2) stets etwas Magnesiumoxyd, das allerdings nur zu 0,1% löslich ist, zusetzt. Ein derartiges Bad kann 9000—16 000 *Amp.* aufnehmen bei 9—16 *V.* Spannung. Allerdings soll die Stromausbeute wegen der hohen Temperatur nur 50% betragen, so daß nur bei niedrigen Strompreisen das Verfahren konkurrenzfähig ist. Vgl. HARVEY, *A. P.* 1 533 911, ferner GRUBE, *Ztschr. Elektrochem.* **1927**, 481, und **1930**, 129, ARNDT, *Metall u. Erz* **1926**, 302. Ob das Verfahren durchgeführt wird, erscheint zweifelhaft.

Reinigung des Rohmetalls und der Abfälle. Das elektrolytisch erhaltene Magnesium enthält Einschlüsse von Chloriden, die auch durch Umschmelzen, selbst unter einer Decke von Kochsalz und Flußspat, sich nur schwer entfernen lassen und die Qualität des Metalls sehr verschlechtern. Zur Reinigung hat *Griesheim* verschiedene Vorschläge (*D. R. P.* 232 581, 237 791) gemacht, darunter auch den, Wasserstoff- oder Methangas bei Temperaturen, bei denen die Verunreinigungen flüchtig sind, durch das flüssige Metall zu pressen (*D. R. P.* 237 774). Abfälle, auch *Al*-haltige, sollen nach *Griesheim* (*D. R. P.* 360 818 und 403 802) mit $MgCl_2$-haltigen Salzgemischen bei 800° verrührt, nach RHODIN (*A. P.* 1 539 955; *D. R. P.* 438 391) durch Behandeln mit geschmolzenen Ätzalkalien gereinigt werden. Elektrolytisch reinigt ALUMINIUM-INDUSTRIE-AKTIEN-GESELLSCHAFT, Neuhausen (*Schweiz. P.* 133 251). Nach *A. P.* 1 594 345 wird Sublimation unter sehr niedrigem Druck vorgeschlagen.

Um aus Abfallspänen des Magnaliums das Metall zu gewinnen, sollen diese nach COULSONS Vorschlag (Foundry **1916**, 23; s. das Referat in *Ztschr. angew. Chem.* **1916**, II, 416, sowie das *E. P.* 283 333) in geschmolzenes Metall eingetragen werden.

Be- und Verarbeitung. *Mg* läßt sich, ähnlich wie *Al*, als Pulver und in feinsten Blättchen erhalten und in der Strangpresse zu Draht ausziehen. Beim Schmelzen muß es vor Oxydation geschützt werden, z. B. durch Aufstreuen gasentwickelnder Stoffe oder durch eine Deckschicht von Flußmitteln, bestehend aus Oxyden und Fluoriden (Elrasal) oder aus Fluoriden und Chloriden (*A. P.* 1 519 128). Die Gußform muß trocken sein. Auch dem Formsand setzt man in der Hitze flüchtige oder gasentwickelnde Stoffe, z. B. Schwefel, Ammonchlorid, feste Kohlenwasserstoffe, ev. in Harzlösung, Glycerin u. a. zu. Beim autogenen Verschweißen soll den üblichen Lötmitteln außer $LiCl$ noch MgF_2 und NH_4Cl zugesetzt werden (*F. P.* 603 801).

Bei der weiteren Verarbeitung, auch der leichten Legierungen, auf mechanischem Wege, insbesondere durch Feilen u. dgl., ist Vorsicht wegen Entzündungsgefahr erforderlich. Ein etwaiger Brand darf nicht mit Wasser, sondern nur mit trockenem Sand gelöscht werden.

Verwendung. Das reine Magnesium findet wegen der bei seiner Verbrennung auftretenden starken Lichtentwicklung in der Feuerwerkerei (s. d. Bd. V, 332) und zur Anfertigung von Leuchtkugeln und Magnesiumfackeln Verwendung; gemischt mit Sauerstoff abgebenden Stoffen, wie Kaliumchlorat, Braunstein u. s. w., zu Blitzlichtmischungen für photographische Zwecke (s. Photographie), als Magnesiumlicht auch für Projektions- und photochemische Zwecke. Magnesium dient ferner

zur Herstellung von organischen Magnesiumverbindungen nach der GRIGNARDschen Reaktion. Über seine Aktivierung s. *B.* **38**, 2759 [1905]. Über die Verwendung einer *Mg-Cu*-Legierung als Aktivator s *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 1519. Über die Verwendung von *Mg* als Reduktionsmittel für organische Verbindungen s. *D. R. P.* 446 867 und *B.* **59**, 867. Bei der Nickelraffination wird es dem Aluminium vorgezogen, weil es sich nicht wie dieses mit dem Nickel legiert; auch für die Raffination anderer Metalle, wie Kupfer, Neusilber, Stahl, sowie in der Gießerei von Zink- und Kupferlegierungen und beim Messingguß wird es gelegentlich als Desoxydations- und Dessulfurierungsmittel benutzt, u. zw. meist in Legierung mit dem betreffenden Metall. Auch zur Gewinnung seltener Metalle aus ihren Oxyden wird *Mg* empfohlen. Magnesium-Aluminium-Legierungen sind für elektrotechnische Zwecke als Ersatz für Kupfer, z. B. als Leitungsmaterial, vorgeschlagen (vgl. die Zusammenstellung von DETTMAR, *Elektrochem. Ztschr.* **1916**, 591). In Form von Legierungen (Elektron [Dow Metall], Bd. **IV**, 400) findet *Mg* dank deren Leichtigkeit und guten chemischen und mechanischen Eigenschaften vielfache, dauernd steigende Verwendung für Automobil-, Luftschiff- und Flugzeugbau (Hauptanwendung des *Mg*), auch für optische Spiegel, Präzisionsinstrumente, Linsenfassungen, Uhrfedern, Maschinenteile u. a. Als brauchbar dürfte es sich auch wegen seiner bemerkenswerten akustischen Eigenschaften empfehlen.

Wirtschaftliches. Es sind weder über die erzeugten Mengen noch über Verbrauch genaue Angaben vorhanden. Nach *Chemische Ind.* **1925**, 632; **1926**, 1054, soll die Produktion in Deutschland etwa 1200 *t*, in Frankreich 100 *t* betragen; in den Vereinigten Staaten etwa 600 *t* im Jahre 1929 (*Chem. Ind.* **1930**, 1127). Nach einer Schätzung von BILLITER sollen dagegen in Deutschland etwa 3000 *t*, in den Vereinigten Staaten etwa 2500—3000 *t* Ende 1930 produziert werden, so daß die Weltproduktion sicher z. Z. 6000 *t* betragen dürfte. Soviel bekannt ist, beschäftigen sich mit der Herstellung von Magnesium und Magnesiumlegierungen in Deutschland die schon von Anfang bestehende ALUMINIUM- UND MAGNESIUMFABRIK A.-G., Hemelingen, sowie die *I. G.* in ihrem Werk in Bitterfeld. In Frankreich wurde Magnesium von der SOC. D'ÉLECTROCHIMIE hergestellt, in den Vereinigten Staaten von der AMERICAN MAGNESIUM CO., bzw. der DOW CHEMICAL CO. Der Preis in Deutschland war vor 1914 fur 1 *kg* Magnesium in Barren 12 M., in Bandform 30 M., als Pulver 14—18 M. In Amerika M. 13,40 für 1 *kg*; 1928 stand es auf 4 sh für 1 lbs. (also M. 8,70 je 1 *kg*); Preisverhältnis 1928 *Al* : *Mg* = 1 : 4,75.

Literatur: Außer der schon genannten: J. BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie, Bd. III, Halle 1918. — Derselbe, Die neueren Fortschritte der technischen Elektrolyse, Halle 1930. — REGELSBERGER, Chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen. Leipzig 1926. — KOELLIKER und MAGNANI, I metalli leggiri et le loro leghe. Mailand 1930. *Fr. Regelsberger.*

Magnesiumlegierungen. Wegen des geringen spezifischen Gewichts des Magnesiums ist sehr vielfach angestrebt worden, es als Grundmetall für Legierungen für den Leichtbau (Luftschiffbau u. s. w.) zu benutzen. Die leichte Oxydierbarkeit bzw. der geringe Widerstand des Metalls und auch fast aller seiner Legierungen, in denen es vorherrscht, gegen korrodierende Einflüsse wirkte einer Verwendung in technisch großem Maßstabe aber teilweise entgegen; insbesondere haben sich Kupfer-Magnesium-Legierungen nicht bewährt. Bedeutung haben erlangt die als Elektronmetall bezeichneten Magnesiumlegierungen, die auch hinsichtlich des Korrosionswiderstandes sich günstig verhalten (Bd. **IV**, 400). Eine Legierung von Magnesium mit 0,5% Zink wird als Korkmetall bezeichnet. Auch Cadmium ist als Zusatz vorgeschlagen worden. Cer-Magnesium-Legierungen werden als Blitzlichtpulver verwendet. *E. H. Schulz.*

Magnesium-Perhydrol (*Merck*). Darstellung s Bd. **VII**, 434. Im Handel in Tabletten zu 0,5*g* mit 25% Superoxyd. Anwendung bei Magendarmstörungen, Hyperacidität, Verstopfung, harnsaurer Diathese. *Dohrn.*

Magnesiumverbindungen. Über ihre Verteilung in der Natur geben die folgenden Zahlen Aufschluß. Der Anteil der an der Zusammensetzung der Erdrinde bis zu 10 *km* Tiefe zumeist beteiligten Elemente wird geschätzt auf:

47,2% *O*, 28% *Si*, 8% *Al*, 4,5% *Fe*, 3,5% *Ca*, je 2,5% *Mg*, *Na*, *K*;
im Meerwasser auf: 85,79% *O*, 11,67% *H*, 2,07% *Cl*, 1,14% *Na*, 0,14% *Mg*, 0,05% *Ca*, 0,04% *K*
(Ztschr. f. prakt. Geol. **1898**, **1899**).

Das in größten Mengen auftretende Gestein ist der Dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], danach der Magnesit ($MgCO_3$), außerdem die im Bergbau aufgeschlossenen Salze der Kalisalzlagerstätten (Bd. VI, 322), in denen besonders die Salzmineralien Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$) zu etwa 50% in den Carnallitlagern und Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) in diesen und in den Hartsalzlagern zu 15—50% eine erhebliche Rolle spielen. Die absoluten Mengen dieser *Mg*-Salze in den deutschen Kalisalzlagerstätten können geschätzt werden auf 450 Milliarden *t* $MgCl_2$ (100%) und auf 700 Milliarden *t* Kieserit. Außerdem sind eine ganze Reihe von *Mg*-Mineralien, insbesondere Silicate, besonders in vulkanischen Gesteinen allgemein verbreitet und gelangen bei der Verwitterung isoliert oder umgewandelt auch in die Sedimentärgesteine, in denen sie als Neubildungen nicht angetroffen werden. Dagegen sind die Dolomite und Magnesite als Umwandlungsprodukte des Kalksteins unter der Einwirkung *Mg*-bicarbonathaltiger Wässer oder als amorpher Magnesit auch als Neubildung aus diesen auf die jüngeren Formationen beschränkt.

Durch Verwitterung, insbesondere unter dem Einfluß der Kohlensäure, gelangt das *Mg* der Mineralien als Bicarbonat in das Bodenwasser und von dort in die Flüsse und bedingt mit anderen *Mg*-Salzen, insbesondere $MgCl_2$, $MgSO_4$, deren Bildung zum Teil auch auf Umsetzungen des Bicarbonats zurückzuführen ist, einen Teil der Härte (Magnesiahärte) des Wassers. Da die *Mg*-Salze sich auch an der Bildung von Kesselstein beteiligen können, ist das *Mg* im Kesselspeisewasser durch Kalkmilch u. s. w. zu beseitigen. Diese Reinigungsverfahren sind auch für manche gewerbliche und technische Zwecke (vgl. z. B. Bd. II, 307—308) im Gebrauch, um störende Einflüsse der *Mg*-Salze hintanzuhalten. Sehr große Mengen von *Mg*-Salzen sind endlich im Meerwasser aufgespeichert, in dem sie, wie aus der eingangs gegebenen Zusammenstellung hervorgeht, unter den basischen Bestandteilen an zweiter Stelle hinter *Na* stehen. Auch die *Mg*-Salze der Kalisalzlagerstätten sind auf das Vorkommen im Meerwasser zurückzuführen, dessen Verdunstung diese Ablagerungen ihre Entstehung danken.

Im Pflanzenreich spielen die *Mg*-Salze eine besondere Rolle als Bestandteil des Chlorophylls (Bd. V, 127) und bei der Pflanzenkultur als Nährfaktor, welcher unter gewissen Bedingungen (besonders auf sauren Böden) nicht unberücksichtigt bleiben darf (Ztschr. f. Pflanzenernährung u. Düngung **15**, 300 [1930]). Als ein Bestandteil der Kunstdünger üben sie auch einen günstigen Einfluß auf die physikalische Bodenbeschaffenheit, die Bodenreaktion und die Ausnutzung der übrigen Pflanzennährstoffe aus.

Auch im Tierkörper sind die Magnesiumverbindungen allgemein verbreitet, wie sich z B aus ihrer Beteiligung am Aufbau der Knochensubstanz ergibt.

Alle *Mg*-Salze zeigen die Neigung, basische Salze zu bilden. Die mit starken Säuren sind leichtlöslich, enthalten auch in Form ihrer Doppelsalze einen hohen Krystallwassergehalt, unter normalen Umständen meist $6\,H_2O$, sind besonders in verdünnten Lösungen und bei erhöhter Temperatur hydrolysiert und reagieren sauer, weil das $Mg(OH)_2$ eine schwache Base ist. Sie können daher zu Korrosionen Veranlassung geben, in konzentrierten Lösungen unter Bildung basischer Salze, welche beim Verdünnen der Lösung unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ zersetzt werden. Auch beim Erhitzen von Salzen mit flüchtigen Säuren für sich findet meist schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur, besonders bei Gegenwart von Wasserdampf, unter Abspaltung von Säure Bildung von basischem Salz und schließlich von *MgO* statt.

Ausgangsmaterial für die Herstellung aller anderen *Mg*-Verbindungen sind Dolomit, Magnesit und die Rohsalze der Kalisalzlagerstätten bzw. die aus letzteren erhaltenen Produkte, Endlauge, Kieserit, Bittersalz, Chlormagnesium (Bd. VI, 355, 347, 350, 354). Im Ausland finden auch die beim Verdunsten von Solen, Salzseen oder Meerwasser an $MgCl_2$ und $MgSO_4$ angereicherten Mutterlaugen oder diese

Salze enthaltende Salzablagerungen Verwendung. Eine technische Rolle spielen außerdem noch die *Mg*-Silicate Talk, Serpentin, Asbest und Meerschaum.

Unten nicht aufgeführte Salze, insbesondere organische, s. unter den entsprechenden Säuren. Über die aus Halogenalkyl oder Halogenaryl und *Mg* in ätherischer Lösung zu erhaltenden Organomagnesiumverbindungen (z. B. $CH_3 \cdot MgI$, $C_6H_5 \cdot MgBr$) und deren Verwendung zu Synthesen (GRIGNARDsche Reaktionen) s. ULLMANN, Organ. Chem. Prakt., Leipzig 1908, 177, sowie SCHMIDT, Die organischen *Mg*-Verbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen, I, II, Stuttgart 1905, 1908.

Magnesiumaluminat. Natürliches Vorkommen als Spinell, $MgAl_2O_4$, regulär, rein farblos, in roten Färbungsnuancen als Edelstein, aber auch blau, grün, enthält oft isomorphe Beimengungen anderer Glieder der Spinellgruppe, in denen *Mg* durch *Fe, Mn, Cr, Zn* und *Al* ersetzt sein kann (Eisen-, Chrom-, Manganspinell). Sehr widerstandsfähig gegen Säuren und von großer Härte (8), *spez. Gew.* 3,52–3,59. Tritt in den Schlacken bei verschiedenen technologischen Prozessen unter andern in Silicatschmelzen (z. B. Hochofenschlacken) mit wenig SiO_2 und viel MgO und Al_2O_3 auf, vgl. BOEKE-EITEL, Phys. chem. Petr., II. Aufl., 1923, 189 ff., dort auch Schmelzdiagramme des Systems MgO-Al_2O_3 (S. 200) und komplizierterer Systeme. Wird erhalten durch Schmelzen der Komponenten in Alkalimetaborat, das hierauf verdampft wird (*D. R. P.* 182 200), in Edelsteinschmelzvorrichtungen (Bd. IV, 127) und im elektrischen Ofen. Durch kleine Beimengungen von Metalloxyden können auch gefärbte Produkte erhalten werden. Außer dem normalen Spinell wurden auch Produkte hergestellt, welche 2, 3, 4 *Mol.* MgO auf 1 *Mol.* Al_2O_3 enthalten (Journ. Pharm. Chim. [6] **14**, 25 [1901]), sowie auch solche mit 1 MgO auf 3 (Bd. IV, 133) oder 4–5 *Mol.* Al_2O_3 (*D. R. P.* 466 310).

Magnesiumarseniat. Natürliches Vorkommen Hörnesit, $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, Rösslerit, $Mg_2H_2(AsO_4)_2H_2O$, u. a. Tri-, Di-, Mono- und Pyroarseniat, entsprechen in ihren Eigenschaften fast vollständig den Phosphaten (s. d.). Ein Triarseniat mit 22 H_2O ist dem Phosphat isomorph. An Doppelsalzen existieren $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$, vollkommen analog dem Phosphat, das zur quantitativen Fällung des Arsens dient und beim Glühen in $MgAs_2O_7$ übergeht (Bd. I, 579), ferner Alkali-Doppelsalze und ein auch natürlich vorkommendes *Ca*-Doppelsalz. Das fast unlösliche Triarseniat und Ammoniakdoppelsalz wurden als Streumittel für Pflanzenschutz vorgeschlagen; sie haben sich aber ihrer Ätzwirkungen wegen nicht bewährt.

Magnesiumborat (vgl. auch Bd. II, 558, und Bd. VI, 358). Legt man den schematischen Formeln der bekannten Salze das Metaborat, MgB_2O_4, als neutrales Salz zugrunde, so prägt sich in diesen einerseits die Eigenschaft des *Mg*, basische, andererseits die der Borsäure, saure Salze zu bilden, aus. Die Endglieder der basischen Reihe werden nur in der Hitze, die der sauren nur aus borsauren Lösungen erhalten. Abgesehen vom Wassergehalt, welcher zum Teil auch als basisches *OH* in Erscheinung tritt, und von Bestandteilen anderer Art sind Verbindungen nach folgendem Schema bekannt:

			Bekannteste natürliche Vorkommen
12 MgO	6 MgB_2O_4	B_2O_3	(1) $Mg_3B_2O_6 \cdot Fe_3O_4$ (2) $Mg_3B_2O_6 \cdot Mn_3O_4$
9 MgO	6 MgB_2O_4	—	(3) Boromagnesit (4) Szajbelyit
6 MgO	6 MgB_2O_4	—	(5) Sulfoborit (6) Sussexit (7) Ascharit
3 MgO	6 MgB_2O_4	—	(8) Ludwigit
	6 MgB_2O_4	—	(9) Lüneburgit (10) Pinnoit
	6 MgB_2O_4	2 B_2O_3	(11) Boracit
	6 MgB_2O_4	3 B_2O_3	(12) Hydroboracit
	6 MgB_2O_4	9 B_2O_3	(13) Kaliborit
	6 MgB_2O_4	12 B_2O_3	
	6 MgB_2O_4	18 B_2O_3	
	6 MgB_2O_4	30 B_2O_3	

Die Vorkommen 5, 7, 9, 10, 11, 13 sind in den Kalisalzlagerstätten nachgewiesen, vgl. Bd. VI, 358, und PRECHT-COHEN-VAN'T HOFF, Ozeanische Salzablagerungen 1912. — 1, 2, 5, 9, 11, 13 sind als Anlagerungsverbindungen, zum Teil als Doppelsalze aufzufassen.

(1)	12 MgO 6 MgB_2O_4	6 Fe_3O_4	
(2)	12 MgO 6 MgB_2O_4	6 Mn_3O_4	
(5)	6 MgO 6 MgB_2O_4	6 $MgSO_4$ 27 H_2O	Sulfoborit
(9)	6 MgB_2O_4	12 $MgHPO_4$ 42 H_2O	Lüneburgit
(11)	6 MgB_2O_4 2 B_2O_3 $MgCl_2$		Boracit
(13)	6 MgB_2O_4 9 B_2O_3 3 KBO_2 3 H_2O		Kaliborit

Die oben schematisch gegebene Zusammensetzung sagt nichts über das Verhalten aus. So ist z. B. dem Boracit selbst mit siedendem Wasser $MgCl_2$ nur in Spuren zu entziehen, und das so behandelte Material erweist sich als wasserfrei. Der Boracit ist unter den natürlichen Vorkommen das wichtigste *Mg*-Borat (Bd. II, 546; Bd. VI, 358). Er wurde künstlich erhalten, aber nicht unter den natürlichen Entstehungsbedingungen. Der natürliche Boracit enthält zuweilen beträchtliche Mengen der entsprechenden Eisenoxydulverbindung, welche auch künstlich erhalten wurde. Auch die entsprechenden Verbindungen anderer Metalle und die entsprechende Brom- und Jodverbindung, nicht aber die des Fluors, sind bekannt. Der Boracit ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Er wurde früher auf Borsäure und Borax verarbeitet (Bd. II, 548). Mit Borax und $MgSO_4$ hervorgerufene Fällungen von Magnesiumborat finden als Feuerschutz Verwendung (Bd. V, 392).

Magnesiumbromid. Bekannt sind das wasserfreie Salz und die Hydrate mit 10 und 6 H_2O Sie entsprechen in ihren Eigenschaften denen des $MgCl_2$. Das bei gewöhnlicher Temperatur beständige Hexahydrat ist zerfließlich und sehr leicht löslich. Es bildet Doppelsalze mit KBr und NH_4Br, welche dem Carnallit isomorph sind. Über die Mischkrystallbildung und die Löslichkeitsverhältnisse vgl. BOEKE-EITEL, Phys. chem. Petr., 2. Aufl., **1923**, 499. Auf ihre Existenz wird der *Br*-Gehalt der bei der Carnallitverarbeitung anfallenden Endlaugen (Bd. **II**, 669) zurückgeführt.

Magnesiumcarbonat. $MgCO_3$ kommt natürlich vor als Magnesit krystallisiert, amorph und krystallin, letztere beide Formen auch in abbauwürdigen Lagerstätten, in bedeutend größeren Mengen noch als Doppelsalz Dolomit, $CaMg(CO_3)_2$. Außerdem treten gelegentlich als Sinterbildung auf $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ und als Einlagerung im Serpentin in größerer Menge das basische Carbonat, der Hydromagnesit, $Mg(OH)_2 \cdot 3\,MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$. Das Bicarbonat ist als ein verbreiteter Bestandteil der Bodenwässer anzusehen. Ausgedehnte technische Verwendung finden Magnesit und Dolomit (s. u.).

Vom Magnesit sind das neutrale Salz und basische Salze sowie ein Bicarbonat bekannt. Als natürliches Vorkommen ist das neutrale, künstlich erhalten das basische Salz die beständigste Verbindung. Doppelsalze sind nur von dem neutralen Salz bekannt (vgl. MENZEL, *Ztschr. Elektrochem.* **36**, 63, 188 [1930]).

Saures Salz, $MgH_2(CO_3)_2$. Noch nicht sicher nachgewiesen (MENZEL, l. c. 63). Vgl. *D. R. P.* 304 681. Auf seine Existenz kann aber aus der Zusammensetzung und dem Verhalten von $MgCO_3$-Lösungen in CO_2-haltigem Wasser sowohl in geologischer Beziehung wie in der Technik geschlossen werden, und sie durfte bei geeigneter Versuchsanstellung zu bestätigen sein. Über seine Löslichkeit vgl. DOELTER, **I**, 234 [1912], insbesondere *Ztschr. physik. Chem.* **35**, 23 [1900].

Neutrales Carbonat. Natürliches Vorkommen als Magnesit, rhomboedrische Krystalle. Härte 4–4,5, *spez. Gew.* 2,9–3,1, oft mit isomorphen Beimengungen von $FeCO_3$, $MnCO_3$, $CaCO_3$, wird in der Kälte von Salzsäure kaum angegriffen (im Gegensatz zu Kalkspat und Dolomit), in der Wärme aber schnell gelöst. Die Entstehung der krystallinen Lagerstätten wird durch Umbildung von Kalkstein unter der Einwirkung bicarbonathaltiger Wässer in Dolomit (s. d.) und dessen weitere Umwandlung in Magnesit erklärt, während die des amorphen, dichten Magnesits, der bei Neubildungen als typisches Gel in Form tonartig knetbarer Massen auftritt, auf die Verdunstung von Kohlensäure aus den Bicarbonatlösungen zurückgeführt wird. Die bekanntesten Vorkommen des letzteren sind die von Euböa (sehr rein, 94–97,5%, wenig *Fe*, fast stets etwas SiO_2 [Opal] enthaltend) und von den krystallinen Formen, die der österreichischen Alpen, besonders von Steiermark.

Der Magnesit findet seine Hauptverwendung als gebranntes Produkt (s. Magnesiumoxyd), wobei in vielen Fällen auch eine Verwertung der Kohlensäure stattfindet. Dasselbe ist der Fall bei der Herstellung von anderen *Mg*-Salzen durch Lösen in den entsprechenden Säuren, ein Verfahren, das früher bei der Herstellung von Mineralwässern unter Gewinnung von Bittersalz vielfach im Gebrauch war, heute aber nur noch im Auslande gelegentlich Anwendung finden dürfte. Neuerdings wurde die Verwertung von Magnesit zur Absättigung nitroser Gase zwecks Herstellung von Magnesiumnitrat (s. d.) vorgeschlagen. Bei einem Überschuß von $MgCO_3$ werden bei der Behandlung mit Säuren, abgesehen von dem im Magnesit nie ganz fehlenden *Ca*, recht reine, *Fe*-freie Lösungen erhalten.

Zur Herstellung von *Ca*-freien Salzen bedient man sich des Verhaltens beider Carbonate bei der Behandlung mit Wasser und Kohlensäure unter Druck (s. Dolomit). Es wird hierbei lediglich das Magnesiumcarbonat als Bicarbonat gelöst, und aus dieser Lösung kann neutrales oder basisches Carbonat in reiner Form erhalten werden, die auch zur Herstellung anderer reiner *Mg*-Verbindungen dienen können. Herstellung aus einer *MgO*-Aufschlämmung mittels NH_3 und CO_2 s. *D. R. P.* 325 141.

Technische Verwendung findet der Magnesit außerdem in geringen Mengen zum Veredeln von Tonen und bei gewissen technologischen, insbesondere hüttenmännischen Prozessen als Zuschlag.

Über Vorkommen, Zusammensetzung, Technologie und Verwendung, auch in gebranntem Zustande, finden sich ausführliche Angaben in DAMMER, Die nutzbaren Mineralien, II. Aufl., 1927, I, 497–503.

Wirtschaftliches. Die Weltproduktion wird von DAMMER bzw. *Chemische Ind.* 1929, 1040, für die wichtigsten Länder wie folgt angegeben:

	1913, 1000 t	1920, 1000 t	1923, 1000 t	1926, 1000 t
Früheres Österreich-Ungarn	422,3	120,3	180,3	162,9
Vereinigte Staaten	8,7	275,6	133,6	121,1
Griechenland	98,2	71,9	57,8	95,6
Britisch-Indien	16,5	14,6	19,7	30,9
Rußland	–	18,0	17,0	103,0
Canada	–	28,2	12,9	–
Italien	0,6	33,6	12,5	19,8
Tschechoslowakei	–	–	–	83,1
Weltproduktion	560,0	575,0	510,0	630,0

Den größten Verbrauch weisen die Vereinigten Staaten auf, 1923 340 000 *t* (Einfuhr 151 092 *t*). Deutschland führte bei sehr geringer eigener Produktion 1922 überwiegend aus Österreich 61 307 *t* ein. Die höchste Weltproduktion war 1917 mit rund 750 000 *t*.

Das wasserfreie reine Magnesiumcarbonat wurde in Rhomboedern erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von $MgSO_4$ und Na_2CO_3 auf 160–175° und durch langsames Austreiben der überschüssigen Kohlensäure aus *Mg*-Bicarbonatlösung bei 155° (*A.* 80, 215 [1851]). Technisch wird es erhalten in Form eines gereinigten Magnesits durch Behandeln von Magnesit mit einer beschränkten Menge Säure und Schlämmen (*D. R. P.* 226 221), aus basischem Carbonat durch Überleiten von trockener Kohlensäure bei 150–200° (*D. R. P.* 164 882), aus Kaliendlaugen, gefälltem $CaCO_3$ und NH_4Cl mit CO_2 bei 50 *Atm.* (*D. R. P.* 382 042), aus Ammoniummagnesiumcarbonat, Endlauge und CO_2 bei 100° und 10 *Atm.* (*D. R. P.* 383 433). Außerdem wird es erhalten durch Erhitzen von Ammoniummagnesiumcarbonat bei 130–140° oder bei Erhitzen des Doppelsalzes $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$ auf 200° und nachfolgendes Auslaugen des K_2CO_3. Die so erhaltenen Produkte liefern im Gegensatz zu natürlichem Magnesit oder künstlichem anderer Art mit Wasser unterhalb 16° das Hydrat $MgCO_3 \cdot 5\,H_2O$, oberhalb dieser Temperatur $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$. In CO_2-freiem Wasser ist das so erhaltene wasserfreie Carbonat im Gegensatze zu auf anderem Wege erhaltenem, das darin fast unlöslich ist, etwas löslich und scheidet aus den Lösungen die Hydrate ab (ENGEL, *Bull. Soc. chim. France* [2] 44, 355 [1885]). Über die Löslichkeit bei Gegenwart von CO_2 s. saures Salz, bei gleichzeitiger Anwesenheit von $CaCO_3$ bei Dolomit. Beim Erhitzen geht $MgCO_3$ unter Entweichen von CO_2 in Magnesiumoxyd (s. d.) über. Bei 520° ist CO_2 vollständig ausgetrieben, bei 515° sind noch 7,7% unzersetzt (*Ztschr. anorgan. Chem.* 45, 282 [1905]) (s. auch MENZEL, l. c. 193).

Von den Hydraten mit 5, 3 und 1 H_2O hat allein das Trihydrat technische Bedeutung.

Magnesiumcarbonat-Trihydrat. Natürliches Vorkommen als Hydrogiobertit, $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$. Es wird aus gesättigten *Mg*-Bicarbonatlösungen beim Entweichen der Bicarbonatkohlensäure am besten bei etwa 50° oder bei niederer Temperatur im Vakuum erhalten (*D. R. P.* 65582, 371 466), während unter 16° das obenerwähnte Pentahydrat und bei hohen Temperaturen unter dieser Bedingung das wasserfreie Salz, bei freiem Austritt weiterer Kohlensäure aber unter starker Volumenvergrößerung basisches Carbonat entsteht.

Das Trihydrat wird oft als Zwischenprodukt abgeschieden, weil es in krystallisierter, gut auswaschbarer Form erhalten wird und zur Herstellung reiner Magnesiumverbindungen dienen kann. Auch unreine Carbonate oder Hydroxyde, z. B. die bei Fällung von Endlauge mit Kalk erhaltenen, können als Bicarbonat in Lösung gebracht und über das Trihydrat in reine Form übergeführt werden. Es spielt auch als Zwischenprodukt bei dem ENGELschen Verfahren zur Herstellung von K_2CO_3 (Bd. VI, 366) eine Rolle (*D. R. P.* 57721).

Es wird erhalten aus Endlauge oder anderen *Mg*-Salzlösungen durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat bei 50–55° (*D. R. P.* 301 723), auch bei gewöhnlicher Temperatur bei sehr energischem Durchmischen (*D. R. P.* 364 510), aus Endlauge und Ammoniummagnesiumcarbonat bei etwa 55° (*D. R. P.* 301 733), aus Ammoniummagnesiumcarbonat mit *MgO* beim gelinden Erwärmen (*D. R. P.* 18722), aus dem Doppelsalz $KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$ (s. d.), aus *MgO* oder $Mg(OH)_2$ durch CO_2 unter Druck (*D. R. P.* 159 870) oder aus Polycarbonat des *Na* mit *MgO* (*D. R. P.* 60381). Ein Hydrat $4\,MgCO_3 \cdot 15\,H_2O$ wird beim Nachwaschen eines mit überschüssigem Na_2CO_3 aus saurer *Mg*-Salzlösung erhaltenen Niederschlages mit Natriumbicarbonatlösung aus dem Filtrat abgeschieden (*D. R. P.* 78767). Das so erhaltene Salz ist an der Luft beständig, verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser und einen Teil der Kohlensäure, beim weiteren Erhitzen den Rest derselben.

Basische Carbonate. Auffällig ist, daß $MgCO_3$ fast nur als neutrales und nur selten als basisches Salz vorkommt, aber bei der künstlichen Herstellung durch Abscheidung aus wässeriger Lösung die Neigung zeigt, basisches Salz zu bilden. Die Zusammensetzung der so erhaltenen basischen Carbonate schwankt beträchtlich nach der Arbeitsweise und Temperatur. Technisch von besonderer Bedeutung ist das als Magnesia alba gehandelte Produkt. Es entspricht einer zwischen $Mg(OH)_2 \cdot 3\,MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ und $Mg(OH)_2 \cdot 4\,MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$ liegenden Zusammensetzung; der natürlich vorkommende Hydromagnesit der ersteren und ein anderes Vorkommen sonst gleicher Zusammensetzung, der Lansfordit, enthält 21 H_2O. Durch Behandeln des angeschlämmten Hydromagnesits unter Zugabe von organischen Lösungsmitteln in einem Sieb- und Schlämmprozeß unter Erhitzen soll der leichtere Hauptanteil als verwertbares Produkt erhalten werden (*D R. P.* 413 240). Die Handelsware, an die seitens der Technik für die meisten Zwecke große Anforderungen betreffs einer sehr voluminösen Beschaffenheit für pharmazeutische Zwecke, auch der Reinheit, gestellt werden, wird erhalten, indem das aus Bicarbonatlösung primär abgeschiedene und ev. gedeckte Trihydrat oder auch die Bicarbonatlösungen selbst auf Temperaturen in der Nähe ihres Siedepunktes oder zum Kochen (*D. R. P.* 301 723) gebracht werden. Das Decken derart voluminöser Produkte bereitet Schwierigkeiten, weshalb die vorherige Abscheidung des Trihydrats vorzuziehen ist. Demgegenüber soll die Herstellung des basischen Salzes aus dem Trihydrat in wässeriger Suspension bei 40—50° durchgeführt werden können, wenn diese mechanisch sehr lebhaft emulgiert wird (*D R. P.* 371 221). Nach *D. R P.* 338 888 soll Magnesiamilch durch Einleiten von Kohlensäure in Lösung übergeführt und aus dieser durch Erhitzen das basische Carbonat gefallt werden. Nach *D. R. P.* 48891 soll gebrannter Magnesit, bei Gegenwart von Wasser unter Einleiten von Kohlensäure im Kollergang gemahlen, basisches Carbonat liefern.

Aus den Endlaugen der Kaliindustrie wird durch Fällung mit Ammoniumcarbonat bzw. NH_3 und CO_2 in der Hitze das basische Carbonat erhalten (*D. R. P.* 303 971, 311 960, 338 887); ein Zusatz von $Mg(OH)_2$ dabei soll die Ausbeute vergrößern (*D. R. P.* 332 153). Statt der Endlauge können auch Lösungen anderer *Mg*-Salze oder solche der Kalirohsalze Anwendung finden (*D. R. P.* 431 618); auch nach den Verfahren der *D R. P.* 478 988, 497 611, 503 898 wird bei Behandlung von $MgSO_4$ oder dessen Doppelsalzen mit Ammoniak und Kohlensäure basisches oder neutrales Magnesiumcarbonat erhalten. Statt in der Kälte erhaltene Bicarbonatlösungen durch Erhitzen vollkommen in basisches Carbonat überzuführen, kann auch das Ammoniummagnesiumcarbonat in der Hitze zu basischem Carbonat zersetzt werden (*D. R. P.* 302 413). Nach dem *E. P.* 25776 [1901] soll aus Bicarbonatlösung durch berechneten Zusatz von MgO ein basisches Carbonat bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. Nach *D. R. P.* 267 543 und 259 627 sollen aus gebranntem und ungebranntem Dolomit bei der Behandlung mit Kohlensäure unter Druck erhaltene *Mg* Bicarbonatlösungen ohne Trennung von dem ungelöst abgeschiedenen $CaCO_3$ unter Abscheidung von basischem Carbonat erhitzt werden. Das beide Carbonate enthaltende Produkt soll für viele technische Zwecke (Isolation, Füllmittel) Verwendung finden. Früher wurde das für pharmazeutische Zwecke hergestellte basische Carbonat ausschließlich aus Lösungen von reinem Magnesiumsulfat (nicht $MgCl_2$) durch Fällen mit unzureichenden Mengen reinen Natriumcarbonats bei 60—80° gefällt; das so erhaltene und ausgewaschene Produkt entspricht den Anforderungen des *D. A. B.*; dasselbe ist der Fall bei den aus *Mg*-Bicarbonatlösungen durch Erhitzen erhaltenen Produkten, während dies bei den aus Endlaugen erhaltenen nur dann der Fall ist, wenn das Produkt über ein gut auswaschbares Zwischenprodukt, wie das Trihydrat oder Doppelsalze des $MgCO_3$, dargestellt wird. Das erhaltene ungemein voluminöse basische Carbonat tropft in mit Leinwand überzogenen Holzkästen ab, wird so getrocknet und kommt in der hierdurch bedingten

Form oder leicht zu Pulvern zerreiblichen Ziegeln in den Handel. Im Gegensatz zu diesem als Magnesium carbonicum levissimum gehandelten Produkt gibt es noch andere Handelssorten, wie ponderosum, anglicum u. s. w., von mehr oder weniger dichter Form und auch zum Teil abweichender Zusammensetzung. So wird aus der obenerwähnten Fällung von $MgSO_4$ und Na_2CO_3 ein bedeutend dichteres Produkt erhalten, wenn der Niederschlag mit der Lösung zur Trockne verdampft wird oder die Fällung bis zum Übergang in den krystallinen Zustand einige Tage stehen bleibt und die so erhaltenen Produkte mit Wasser ausgewaschen und getrocknet werden.

Das basische Carbonat löst sich 1:2500 in kaltem, 1:9000 in heißem Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Den Prüfungsvorschriften des *D. A. B.* zufolge dürfen *Cl*, SO_4, *Ca*, *Fe*, *Mn* und Schwefelmetalle und Alkalien nur in Spuren vorhanden sein.

Verwendung: Das basische Magnesiumcarbonat findet in der Pharmazie und Kosmetik als Puder- und Zahnpulver, als Mittel zur Abstumpfung der Magensäure und gelindes Abführmittel Verwendung, ferner als schwach alkalisches Reinigungsmittel für Gewebe und Putzpulver sowie technisch vor allem als Füllmittel für Farben, Gummi, Kautschuk und Papierbrei, zur Wärmeisolation sowie als Ausgangsmaterial zur Herstellung reiner *Mg*-Salze.

Nach Menzel (l. c. S. 63) existiert nur ein basisches Carbonat der Zusammensetzung $5\,MgO \cdot 4\,CO_2\,aq$. Es wird unter den verschiedensten Bedingungen in dieser Form erhalten. Doch kann das Produkt auch Hydroxyd oder neutrales Carbonat mechanisch beigemengt oder in fester Lösung enthalten. Außer Krystallwasser enthält das Produkt auch Adsorptionswasser. Als wohl definierte Hydrate wurden erhalten ein Hexa- und Pentahydrat.

Doppelsalze der Magnesiumcarbonate. Calcium-Magnesium-Carbonat, $CaMg(CO_3)_2$. Natürliches Vorkommen als Dolomit in ein- und aufgewachsenen rhomboedrischen Krystallen oder in derben krystallinen Massen, letztere oft in mächtigen Ablagerungen (Dolomiten). Fehlt in den jüngeren Schichten fast vollständig. Isomorphe Beimengungen von $FeCO_3$, $MnCO_3$ sind fast stets vorhanden, solche von $CaCO_3$ in so wechselnder Menge, daß vom Normaldolomit bis zum Kalkstein alle Übergänge über kalkreichen Dolomit und dolomitreichen Kalk auftreten. In besonders reiner Form tritt Dolomit auf als reiner, körniger Dolomitmarmor. Künstlich wurde Dolomit erhalten aus *Mg*-Bicarbonatlösungen und $CaCO_3$ bei 100° (Ztschr. Geol. Ges. **27**, 495). Sein Verhalten beim Erhitzen s. *MgO*. Er löst sich in kalter Salzsäure unter langsamem Aufbrausen (im Gegensatz zu Magnesit und Kalkspat), in heißer Säure schnell. Der Dolomitmarmor, welcher auf fast allen Marmorlagern aufgelagert vorkommt, findet in gleicher Weise wie dieser als Bau- und Dekorationsmaterial Verwendung, ebenso auch polierfähige dichte schön gefärbte Dolomite; als billigerer Ersatz für Magnesit dient er für viele technische Zwecke, außerdem als Zuschlag im Hochofenbetrieb und als Düngemittel für leichte Böden, zur Gewinnung von Kohlensäure in sehr reiner Form durch Brennen oder durch Lösen in Säuren. Über die Verwendung des gebrannten Dolomits (als Ofenfutter u. s. w.) vgl. Magnesiumoxyd. Allgemeinere Verwendung findet der Dolomit wie auch kalkhaltiger Magnesit zur Herstellung von Magnesiumverbindungen durch Lösen des Magnesiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Druck.

Der Dolomit löst sich in mit CO_2 gesättigtem Wasser bei gewöhnlichem Druck in sehr geringer Menge kongruent auf. Dagegen verschiebt sich das Gleichgewicht bei CO_2-Drucken über 5 *Atm.* mit diesen steigend im Sinne einer größeren Löslichkeit des $MgCO_3$ derart, daß der Dolomit unter Abscheidung von Calciumcarbonat umgesetzt wird und lediglich *Mg*-Bicarbonat in Lösung geht. Im gleichen Sinne wie der CO_2-Druck wirkt auch die Anwesenheit von Alkali- und Ammoniumcarbonat. Leitet man also in die wässerige Suspension von fein gemahlenem Dolomit bei 5–6 *Atm.* CO_2 ein, so geht bei einem Überschuß von $MgCO_3$ lediglich das *Mg*-Bicarbonat in Lösung. Um die Mahlung zu ersparen und eine bessere Angreifbarkeit durch Auflockerung zu erreichen, wird das Material auch vorher gebrannt. Es kann dies geschehen bei Temperaturen, bei denen lediglich das $MgCO_3$ oder wenigstens ein großer Teil desselben zu *MgO* zersetzt wird. In diesem Falle verläuft der Prozeß nach Rückbildung des $MgCO_3$ in gleicher Weise. Oder man brennt bei Temperaturen, bei denen der Dolomit zu *MgO* und *CaO* zersetzt wird. Man kann nun entweder mit Wasser das Calciumhydroxyd extrahieren und dann das *MgO* mit CO_2 als $MgCO_3$ in Lösung bringen oder direkt mit Wasser und Kohlensäure behandeln, und das Verfahren verläuft nach der Rückbildung der beiden

Carbonate wie vorher. FINDEISEN-PATTINSONsche Verfahren s. MUSPRATT, 4. Aufl., 5. Bd., 1058 [1896]. Durch vorangehendes Brennen des Dolomits bei höherer Temperatur wird auch vorhandene Kieselsäure in $CaSiO_3$ übergeführt, und es können nach dem Verfahren sogar Magnesiumsilicate unter Zuschlag von Kalk beim Brennen verarbeitet werden (*D. R. P.* 280 084). Nach diesem Patent soll auch das Lösen der Magnesia in Ammoniumcarbonatlösung erfolgen, die auch sonst als die Löslichkeit des $MgCO_3$ erhöhendes Mittel beim PATTINSON-Prozeß Verwendung findet. Zu demselben Zweck setzt man auch die Carbonate bzw. Bicarbonate der Alkalien zu (*D. R. P.* 280 738). Im gleichen Sinne sollen auffallenderweise auch Zusätze von gepulverter Kohle, Paraffin u. s. w. zu 5 und mehr Prozent wirken. (*D. R. P.* 142 558). Auch ein Gemisch von $CaSO_4$ und $Mg(OH)_2$, erhalten aus Magnesiumsulfatlösung und gebranntem Dolomit oder Kalkstein, liefert, bei Gegenwart von Wasser mit CO_2 unter Druck behandelt, gut verwertbare *Mg*-Bicarbonatlösungen (*D. R. P.* 304 681). In gleicher Weise werden auch die stets mehr oder weniger $CaCO_3$ enthaltenden Magnesite in Bicarbonatlösung übergeführt.

$KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$. ENGELsches Salz. Hat eine besondere Bedeutung für die Herstellung von Kaliumcarbonat nach dem ENGELschen Verfahren (s. Bd. **VI**, 366). Es wird erhalten durch Einwirkung von CO_2 auf mit KCl angeschlämmtes Magnesiumcarbonat-Trihydrat nach

$$3\,(MgCO_3 \cdot 3\,H_2O) + 2\,KCl + CO_2 = MgCl_2 + 2\,(MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O)$$

(*D. R. P.* 15218). Hierbei soll, um Rückbildung zu vermeiden, künstlich gekühlt und mit CO_2 das Doppelsalz in Bewegung erhalten werden (*D. R. P.* 143 408, 143 595). Die Reinigung des Salzes soll durch Waschen mit Magnesiumbicarbonatlösung erfolgen. Die Waschwässer werden bei einer nächsten Charge wieder verwendet (*D. R. P.* 55182).

Luftbeständige Krystalle, welche bei 100° unter Verlust von H_2O undurchsichtig werden, bei 200° ein Gemisch von $MgCO_3$ und K_2CO_3 und beim Glühen ein solches von MgO und K_2CO_3 liefern. Auch ein entsprechendes Rubidiumdoppelsalz ist bekannt (*A.* 293, 73 [1896]). Verträgt schnelles Auswaschen, wird jedoch bei längerem Behandeln mit kaltem Wasser zersetzt. Beim Erhitzen mit Wasser bis zum Siedepunkte oder darüber hinaus (*D. R. P.* 50786) werden *Mg*-Carbonate erhalten, welche für den Prozeß nicht direkt wieder verwertbar sind; dagegen wird das hierfür allein geeignete Trihydrat erhalten beim Erhitzen bis zu 80° (*D. R. P.* 143 409) und durch Zersetzen mit Magnesiumoxyd oder -hydroxyd bei 20–50° gemäß der Gleichung $2\,(MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4\,H_2O) + MgO = 3\,(MgCO_3 \cdot 3H_2O) + K_2CO_3$ (*D. R. P.* 172 313). Ein für die vollständige Umsetzung günstiger Überschuß an $Mg(OH)_2$ wird durch Einleiten von CO_2 gleichfalls in das Trihydrat verwandelt (*D. R. P.* 443 456). Über die hierbei auftretenden Gleichgewichte vgl. *Bull. Soc. chim. France* [2] 44, 357 und *Ztschr. Elektrochem.* **1904**, I, 1129, außerdem KNORRE, *Ztschr. anorgan. Chem.* **34**, 260 [1903].

$K_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$. Durch längeres Digerieren von $MgCl_2$ und K_2CO_3 in *konz.* Lösungen erhalten. Ist gegen Wasser empfindlicher als das Bicarbonatdoppelsalz (KNORRE, l. c.).

Ammoniummagnesiumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$. Entsteht beim Versetzen einer *Mg*-Salzlösung mit Ammoniumcarbonat (*D. R. P.* 302 413). Statt des Ammoniumcarbonats können auch die Filterlaugen der Ammoniaksodafabrikation, welche mit entsprechenden Mengen NH_3 versetzt sind, dienen (*D. R. P.* 306 335). Auch aus den Komponenten zu erhalten, also aus Endlauge, Ammoniumsalz, NH_3 und Kohlensäure (*D. R. P.* 18722). Findet als Zwischenprodukt für Herstellung von *Mg*-Carbonat-Trihydrat Verwendung, das seinerseits für die Herstellung von basischem *Mg*-Carbonat oder anderen *Mg*-Verbindungen gebraucht wird. Durch Erhitzen auf 130–140° geht das Doppelsalz in wasserfreies Carbonat über, mit siedendem Wasser wird es unter Bildung von basischem *Mg*-Carbonat zersetzt.

Außer diesem dem Kaliumsalz entsprechenden normalen Salz läßt sich auch ein dem Bicarbonat-Doppelsalz entsprechendes Ammoniumsalz $NH_4HCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$ herstellen, außerdem ein solches mit 5,5 H_2O; sie werden bei großem Überschuß an Ammoniumcarbonat erhalten, sind technisch aber ohne Bedeutung (KNORRE, l. c.).

Natriummagnesiumcarbonat, $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Alkalidoppelsalzen ist beim Natrium das wasserfreie und neutrale Salz die beständige Verbindung. Ein Hydrat mit 15 H_2O entsteht nur bei niederer Temperatur und ist sehr unbeständig. Ein Bicarbonatdoppelsalz ist unbekannt. Wird aus *Mg*-Carbonat-Trihydrat (KNORRE, l. c.) oder Magnesiumnitrat mit überschüssigem Na_2CO_3 aus heißer Lösung nach längerer Zeit in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die gegen Wasser selbst in der Hitze recht beständig sind. Aus diesem Grunde besteht bei Herstellung basischen *Mg*-Carbonats durch Fällung mittels Natriumcarbonats die Gefahr, daß ein gewisser Alkaligehalt im fertigen Produkt zurückgehalten wird. Es wird deshalb bei dieser Arbeitsweise auf schnelle Trennung des Salzes von der Lösung und Auswaschen der Mutterlauge Wert gelegt (KNORRE, l. c.).

Über das gelegentliche Vorkommen des Salzes $NaCl \cdot Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$ beim Ammoniaksodaverfahren bei Verarbeitung *Mg*-haltiger Salzsole vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1893**, 445.

Magnesiumchlorid. Über natürliche Vorkommen s. Bd. **VI**, 354.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 718°, läßt sich im trockenen Wasserstoffstrom bei Rotglut destillieren und wird in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Im trockenen Luft- oder Sauerstoffstrom erhitzt, wird es in

MgO und Chlor zersetzt. Bezüglich des Gleichgewichts bei dieser Reaktion vgl. *Ztschr. anorgan. Chem.* **51**, 336, 369. Über die technische Verwertung dieser Zersetzung s. Bd. **III**, 229. Durch Wasserdampf wird Magnesiumchlorid in MgO und HCl gespalten. Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist behandelt *Ztschr. anorgan. Chem.* **51**, 369; **52**, 127. Ein volles Jahrhundert hat diese Reaktion die Erfinder bis in die neueste Zeit in Atem erhalten, ohne daß ihre Ausgestaltung zu einem Verfahren gelungen wäre, welches sich auf die Dauer als rentabel und konkurrenzfähig anderen Verfahren gegenüber erwiesen hätte (*D. R. P.* 278 106, 335 062, 375 874, 429 654, 468 136). Das wasserfreie Salz findet mit hierfür geeigneten Beimengungen Verwendung bei der elektrolytischen Herstellung von Mg (Bd. **VII**, 416). Es löst sich in Wasser und Alkoholen unter starker Erwärmung. Aus den Lösungen werden durch Krystallisation erhalten $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6\,CH_3 \cdot OH$, $MgCl_2 \cdot 6\,C_2H_5 \cdot OH$. Auch unbeständige Verbindungen $MgCl_2 \cdot 4\,NH_3$ und $MgCl_2 \cdot 6\,NH_3$ sind bekannt. Über die Löslichkeit in Wasser und die verschiedenen Hydrate, mit denen die gesättigten Lösungen im Gleichgewicht sind, vgl Bd. **VI**, 355 und LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Bd. **1**, 665. Da lediglich das an Cl und nicht das an SO_4 gebundene Mg in Alkohol löslich ist, dient eine Bestimmung des Mg im alkoholischen Auszug der Kalirohsalze zur quantitativen Bestimmung des an Cl gebundenen Mg (Bischoffit, Carnallit, Tachhydrit).

Das Hexahydrat wird in Deutschland nach Bd. **VI**, 356, aus den Endlaugen der Kaliindustrie gewonnen. Diese sind als ein etwas weniger reines Chlormagnesium in gelöster Form aufzufassen. Um ein dem geschmolzenen Chlormagnesium an Reinheit gleichstehendes krystallisiertes Produkt zu erhalten, wird die Schmelze vor ihrer Erstarrung mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation gebracht. Bei der Verwertung der Endlaugen wird deren SO_4-Gehalt durch $CaCl_2$ (*D. R. P.* 8777) entfernt. Statt dessen können auch Calciumoxychlorid (*D. R. P.* 20277) oder Oxyde, Hydroxyde (*D. R. P.* 320 048) oder Sulfide bzw. Hydrosulfide (*D. R. P.* 304 682, 313 943) der Erdalkalien, bei den letzteren in der Hitze, unter gleichzeitiger Fällung äquivalenter Mengen $Mg(OH)_2$ Verwendung finden. Alkalichloridfreies Hexahydrat kann nur auf dem Umwege über das Oxyd oder Hydroxyd erhalten werden.

Wo im Auslande das Hexahydrat erhalten wird, sind die Herstellungsweisen dieselben wie in der Kaliindustrie. Prinzipiell andere Herstellungsarten kommen technisch nur für wasserärmere oder wasserfreie Salze in Frage.

Die Herstellung von Magnesiumchlorid mit geringerem Wassergehalt, als dem Hexahydrat entspricht, hat technische Bedeutung, weil das Hexahydrat zerfließlich ist und das mehr oder weniger entwässerte Produkt diese Eigenschaft erst nach dem vergleichsweise langsamen Binden von dem Hexahydrat entsprechenden Wassermengen wieder annimmt, dann auch wegen der Frachtersparnis der höherprozentigen Produkte und wegen des Erfordernisses für gewisse technologische Prozesse, wie z. B. für die Elektrolyse, einen Wassergehalt ganz auszuschließen.

Beim Entwässern des Hexahydrats spielt die Reaktion

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$$

(s. o.) eine Rolle. Ohne Schwierigkeiten gelingt die Herstellung des Tetrahydrats durch weiteres Erhitzen der geklärten Schmelzen des Hexahydrats in offenen Pfannen, bis bei einer breiartigen Beschaffenheit der Schmelze eine stärkere Entwicklung von Salzsäure auftritt. Das abgelassene Produkt wird in Stücken verladen oder auch staubfein in Kugelmühlen gemahlen und auch in Mischung mit kaustisch gebranntem Magnesit als mit Wasser anmachbarer Magnesiumoxychloridzement in den Handel gebracht. Von Vorschlägen, die Entwässerung ohne weitgehende Zersetzung auch weiter zu treiben, seien die folgenden erwähnt.

Erhitzen auf 120° nicht übersteigende Temperatur im Luftstrom, ohne daß Schmelzung eintritt. Das Endprodukt ist zu 80% entwässert. Erhitzen eines Gemisches mit 50% entwässertem $MgCl_2$ auf 300–400° (*D. R. P.* 51084). Nach *D. R. P.* 32338 soll das krystallisierte Salz, ohne daß Schmelzung in der anhaftenden Mutterlauge eintritt, im hohen Vakuum allmählich bis 100° erhitzt werden, wobei

fast wasserfreies Salz erhalten werden soll. Nach *D. R. P.* 161 662 wird so nur Tetrahydrat erhalten[1]), bei 175° aber ein Produkt mit 89,9 $MgCl_2$, 0,81 H_2O und 4% MgO. Das Tetrahydrat soll auch erhalten werden aus der Schmelze des Hexahydrats durch Aufbringen desselben auf geheizte Trommeln (*D. R. P.* 301 904).

Das Dihydrat wird erhalten durch Erhitzen des Tetrahydrats (*D. R. P.* 383 536) oder des Carnallits (in Mischung mit *KCl*, *D. R. P.* 402 416) im Drehrohrofen, Chlormagnesium in wasserfreier Form aus wasserfreiem Carnallit durch Extraktion mit Alkohol (*D. R. P.* 483 393), außerdem durch Erhitzen von ev. vorgetrocknetem Ammoniumcarnallit oder von Gemischen des ev. vorgetrockneten Magnesiumchloridhydrats oder Carnallits mit NH_4Cl, im NH_4Cl-Strom auch ohne dessen vorherige Beimischung (*D. R. P.* 371 143, 391 362, 395 510), durch Erhitzen von im Drehofen erhaltenem Dihydrat im aus den Elementen erhaltenen *HCl*-Strom (*D. R. P.* 389 510) oder durch Mahlen des krystallisierten Salzes im extremen Hochvakuum (*D. R. P.* 485 488).

Den eben erwähnten Verfahren zur Herstellung des wasserfreien Salzes aus dem wasserhaltigen stehen die gegenüber, bei denen Ausgangsmaterial gebrannter Magnesit bzw. *MgO* ist, das mit Kohle gemischt und mit *Cl* behandelt wird. Diese Verfahren haben den Vorzug, daß das bei der Elektrolyse des $MgCl_2$ erhaltene *Cl* immer wieder zur Herstellung von $MgCl_2$ Verwendung finden kann, wodurch beide Verfahren zu einem gemeinsamen kontinuierlichen Prozeß werden. Statt *MgO* können auch Gemische von $MgCl_2$ mit *MgO* Verwendung finden, auch Formstücke aus $MgCl_2$-Lösung, *MgO* und Sägespänen (*D. R. P.* 450 979). Die Umsetzung soll in einem geschmolzenen Medium (*D. R. P.* 320 049, 357 662) ev. unter Zusatz von Katalysatoren (*Mn*, *Cr*) (*D. R P.* 321 256) oder unterhalb des *Schmelzp.* (z. B. *D. R. P.* 350 807, 388 596) erfolgen. Als Ausgangsmaterial dienen nach *D. R. P.* 357 662 Briketts von $MgCO_3$ und Kohle oder Gemische von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen (Holzteer) mit *MgO* (*D. R. P.* 370 594). Statt *Cl* soll CCl_4, $COCl_2$ (*D. R. P.* 379 203) und statt Kohle Schwefel, S_2Cl_2, SCl_2 oder CS_2 Verwendung finden (*D. R. P.* 350 807).

Chlormagnesium ist auch ein regelmäßiger Bestandteil der meisten Flußwasser, dessen Menge nach der Mündung hin, im Gebiete des Elbe- und Weserstromgebiets durch die Einleitung der Endlaugen der Kaliindustrie noch besonders zunimmt. Nach *Gesundheitsing.* 40, 33 [1917] (*Chem. Ztrlbl.* **1917**, 705) gelangten 1913 in diesem Gebiete fast 7,5 Million. *dz* $MgCl_2$ in dieser Form zur Ableitung bzw. wurden zu einem kleinen Teil auch technisch verwertet. Seither hat die Verarbeitung des Carnallits, auf welche der größte Teil dieser Chlormagnesiummengen geht, zugunsten der Hartsalz- und Sylvinverarbeitung mehr und mehr abgenommen und damit auch der Anfall der Endlauge.

$MgCl_2$ ist in wässeriger Lösung stark ionisiert. Dies ist auch der Grund, weshalb eine Lösung von $MgCl_2$ in reinem Wasser oder ungenügend gereinigtes Kesselspeisewasser besonders bei hohen Temperaturen stark korrodierend wirkt. Schon OST (*Chem.-Ztg.* 26, 819 [1902]) und neuerdings BERL wiesen aber darauf hin, daß dies nur unter bestimmten Umständen der Fall ist und daß derartige Schädigungen sich durch entsprechende Maßnahmen verhindern lassen. Ein Schutz gegen die Korrosion soll, soweit es sich um die technische Verwendung solcher Lösung handelt, durch Zugabe von Alkalisalzen schwacher Säuren, wie Boraten (*D. R. P.* 84144) oder Phosphaten, erreicht werden oder durch einen elektrischen Strom, welcher dem bei der Korrosion auftretenden galvanischen entgegenwirkt.

Doppelsalze: Carnallit. Über natürliches Vorkommen s. Bd. **VI**, 323, fabrikatorische Herstellung als künstlicher Carnallit s. Bd. **VI**, 331. Das so erzeugte Produkt enthält stets etwas Natriumchlorid und bei starker Kälte auch etwas Bittersalz. Aus der Kaliendlauge erhält man Carnallit rein durch Lösung von reinem *KCl* und Krystallisation oder durch kaltes Verrühren desselben mit der Lauge. Über die Löslichkeitsverhältnisse im System KCl-$MgCl_2$-H_2O vgl. *Kali* **1915**, 152, im System $NaCl$-KCl-$MgCl_2$-H_2O ebenda S. 153, im Salzpaar $KCl + MgSO_4$ bei Gegenwart von Wasser S. 194, bei gleichzeitiger Sättigung an *NaCl* vgl. *Kali* **1915**, 233. Über die Entwässerung des Carnallits für technische Zwecke s. unter $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Lösungen des Carnallits in Wasser oder verdünnten $MgCl_2$-Lösungen liefern bei der Krystallisation nur *KCl*, wenn ein bestimmter Gehalt der Lösung an $MgCl_2$ nicht überschritten wird; bei sehr hohem Carnallitgehalt der heißen Lösung wird nur Carnallit als Krystallisation erhalten und bei dazwischen liegenden Konzentrationen ein Gemisch von *KCl* und Carnallit. Über seine Gewinnung aus den Salzschlacken bei der elektrolytischen Gewinnung von *Mg* vgl. *D. R. P.* 328 413.

Über den isomorphen Rubidium- bzw. Cäsiumcarnallit vgl. *Journ. prakt. Chem.* 86, 377 [1862]. Über den gleichfalls isomorphen Ammoniumcarnallit vgl. *Ztschr. anorgan. Chem.* 71, 166 [1911]. Das Verhalten dieser dem Carnallit gleich zusammengesetzten Doppelsalze beim Lösen ist dem des Carnallits vollständig analog. Bezüglich des Ammoniumcarnallits vgl. *D. R. P.* 292 174, 391 362. Über seine Zersetzung durch Behandlung mit Ammoniak vgl. *D. R. P.* 295 509.

Der Tachhydrit, $CaCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$, kommt in einigen Kalisalzlagerstätten mit dem Carnallit zusammen vor und bietet bei dessen Verarbeitung gewisse Schwierigkeiten infolge Bildung sehr voluminöser aus Gips bestehender Schlämme, die außerdem Veranlassung zu Kaliumverlusten durch Bildung schwerlöslicher Doppelsalze (Polyhalit, Syngenit) geben können. Technisch ist er ohne Bedeutung. Im *A. P.* 1 627 068 wird ein Doppelsalz $CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ erwähnt.

---

[1]) Es ist hierbei vielleicht übersehen, daß die Inhaberin des Patents 32338 mit einem damals kaum bekannten Vakuum von 2–3 *mm* gearbeitet hat (PFEIFFER, Handb. d. Kaliind. 1887, 375).

Wesentlich anders ist die Bindung des $MgCl_2$ in dem Boracit, so daß dessen Bruttoformel $6\,MgB_2O_4 \cdot 2\,B_2O_3 \cdot MgCl_2$ (vgl. *Mg*-Borat) keinesfalls als Konstitutionsformel gewertet werden kann. Chlormagnesium läßt sich diesem Salz selbst durch siedendes Wasser oder durch Alkohol nur in sehr geringen Mengen entziehen. Die Art der Bindung ist vielmehr analog der im Chlorapatit.

Magnesiazement, SOREL-Zement, sind keine eigentlichen Zemente, sondern Mischungen von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid, die, etwa im molekularen Verhältnis von $1\,MgCl_2$ zu $6\,MgO$ und Wasser zusammengebracht, Massen bilden, welche steinartig erhärten (s. Kunststeine, Bd. VI, 86).

Über die Verwendung des Chlormagnesiums s. Bd. VI, 356, und BERGE, Bittersalz und Chlormagnesium.

Die Produktion an festem Chlormagnesium betrug in Deutschland im Jahre 1929 etwa 50 000 *t*, der Gesamtabsatz an Chlormagnesium einschließlich des Laugenverkaufs wird für 1929 auf 85 000 *t* geschätzt. Amerika, als der größte Verbraucher von Chlormagnesium, produzierte 1926 37 000 *t* festes Salz und 2L00 *t* $MgCl_2$ in Form von Lauge; es führte außerdem noch 9000 *t* Chlormagnesium aus Deutschland ein.

Magnesiumferrit (auch Magnesioferrit), $MgFe_2O_4$. Ein Spinell (vgl. Magnesiumaluminat), regulär, natürliches Vorkommen als vulkanisches Produkt. Erhalten aus Fe_2O_3 und MgO durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom (*Compt. rend. Acad. Sciences* 53, 199 [1861]) und durch Einwirkung von $MgCl_2$-Lösung auf metallisches Eisen unter Druck (*Chem.-Ztg.* **1906**, 4). Schmilzt erst bei etwa 1800°. Auf seiner Bildung beruht die besonders gute Eignung österreichischer und anderer eisenreicher Magnesite zur Herstellung von Sintermagnesia als sehr feuerfestem Material. Zwecks Herstellung des Magnesiumferrits werden nach dem *A. P.* 1 205 056 Magnesiumcarbonat und Eisenoxyd unter Zugabe von Wasser zu Ziegeln geformt und gebrannt (s. auch Magnesiumoxyd).

Magnesiumfluorid, MgF_2. Natürliches Vorkommen als Sellait in tetragonalen Krystallen. Wurde auch künstlich erhalten durch Behandeln von $MgCO_3$ mit HF oder durch Fällen von löslichen *Mg*-Salzen mit löslichen Fluoriden als weißes Pulver. Entsteht ferner aus CaF_2 durch Erhitzen von $MgCl_2$ (*D. R. P.* 41717) oder Carnallit (*D. R. P.* 44491) und Behandeln der Schmelze mit Salzsäure, um das MgO in Lösung zu bringen. Löslich in 13 160 Tl. Wasser, unlöslich in Lösungen von NH_4- und *Mg*-Salzen und in überschüssiger *HF*.

Magnesiumhydrosulfid. Siehe *Mg*-Sulfid.

Magnesiumhydroxyd. Natürliches Vorkommen als Brucit, bisweilen im Serpentin oder im Kalkstein. Geht durch CO_2-Aufnahme in Hydromagnesit über. In krystallisierter Form kann es aus heißer *konz.* Lösung oder Schmelze von *KOH* beim Abkühlen erhalten werden. In Wasser fast unlöslich (aus der Leitfähigkeit berechnet 9 *mg/l*) mit schwach alkalischer Reaktion. Wie alle fast wasserunlöslichen *Mg*-Verbindungen in Mineralsäuren leicht löslich; zwischen 350° und schwacher Glühhitze geht es in MgO über. Verhalten bei starkem und lange andauerndem Erhitzen s. MgO. Es scheidet aus Lösungen fast aller Schwermetalle diese als Hydroxyde bzw. basische Salze ab und treibt das Ammoniak selbst beim Kochen nur schwierig aus dessen Salzlösungen aus.

Das durch Erhitzen auf dunkle Rotglut erhaltene MgO bindet im feuchten Raum außer dem Hydratwasser noch $^1/_2$ *Mol.* Wasser, das beim Erwärmen wieder ausgetrieben wird. Das durch Glühen von verschiedenen Produkten bei verschiedener Brenndauer und -temperatur erhaltene MgO verhält sich gegen Wasser sehr verschieden. Zum Teil erhitzt es sich mit Wasser sehr stark, in anderen Fällen fast gar nicht bei der Bildung des Hydroxyds.

Das aus $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ und Magnesit durch Erhitzen auf Rotglut erhaltene MgO bindet mit Wasser hydraulisch zu Hydroxyd ab und bildet eine Masse von der Härte des Porzellans, die in dünner Schicht durchscheinend und krystallinisch ist. Wird aber das MgO 12 h auf Weißglut erhitzt, so erhärtet es mit Wasser nur sehr langsam oder gar nicht. Das beim Glühen von $Mg(NO_3)_2$ erhaltene Produkt zeigt ein sehr verschiedenes Verhalten, je nach der Brenndauer (*Compt. rend. Acad. Sciences* **73**, 111, 191, 270). Aus basischem Carbonat durch Glühen hergestelltes MgO soll unter allen Umständen nur ein weiches $Mg(OH)_2$ liefern. Sonst schlecht löschbares MgO geht durch die Einwirkung von Wasserdampf in $Mg(OH)_2$ über (*D. R. P.* 53574 und 290 799). Außerdem wird $Mg(OH)_2$ durch Fällung mit allen wasserlöslichen Basen aus *Mg*-Salzlösungen erhalten. Praktisch kommen in Frage die Oxyde bzw. Hydroxyde des *Ca* ev. auch *Ba*, der Alkalien und das Ammoniak, von *Mg*-Salzlösungen $MgSO_4$ und $MgCl_2$ bzw. die Endlaugen der Kaliindustrie (Bd. VI, 357). Praktische Verwendung finden heute kaum mehr die Verfahren zur Herstellung von Magnesiumhydroxyd durch Fällung aus $MgSO_4$-Lösungen mit CaO und Trennung von Gips und $Mg(OH)_2$ durch Separation (*D. R. P.* 8777); dasselbe trifft für die Verwendung gebrannten Dolomits statt des CaO zu (*D. R. P.* 16575 und 294 978), trotzdem hier noch das aus dem MgO des Dolomits stammende $Mg(OH)_2$ die Ausbeute vermehrt. Man fällt vielmehr die SO_4-freien Endlaugen mit Kalk (*D. R. P.* 8777), nach *D. R. P.* 18976 durch Diffussion (*D. R. P.* 320 048), mit *Ca*-Oxychlorid (*D. R. P.* 20277) oder mit

gebranntem Dolomit (*D. R. P.* 11456, 294978, 305446–305449, 377199). Hierbei wird auch ein Zusatz von Zucker (Melasse) vorgeschlagen, welcher den Kalk vollständig in Lösung hält (*D. R. P.* 15342). Auch aus den bei der Fällung von *Mg*-Carbonat aus Endlaugen mittels Ammoniumcarbonats erhaltenen Mutterlaugen wird nach deren Erhitzen zwecks Zersetzung des überschüssigen Ammoniumcarbonats beim Versetzen mit Kalk Magnesiumhydroxyd neben dem Ammoniak des Ammoniumchlorids erhalten (*D. R. P.* 332153, 355300). Auch die Hydrosulfide der Erdalkalien geben beim Erhitzen mit *Mg*-Salzlösungen $Mg(OH)_2$ (*D. R. P.* 313943, 304682); s. $Mg(SH)_2$. Bei Zusatz von Ammoniak zu *Mg*-Salzlösungen fällt nur ein Teil des *Mg* als Hydroxyd (*D. R. P.* 295509, 292218, 292209, 68572). Durch die Hydroxyde und Sulfide der Alkalien, durch letztere in der Hitze, wird das Magnesiumhydroxyd vollständig gefällt.

Magnesiumhypochlorit, $Mg(OCl)_2$ (Bd. **III**, 371). Eine ziemlich beständige Lösung von $Mg(OCl)_2$ wird erhalten durch Lösen von Magnesium in wässeriger *HOCl*. Entsteht auch in Mischung mit $MgCl_2$ durch Einleiten von *Cl* bei niedriger Temperatur in eine wässerige Suspension von *MgO* oder durch Behandeln von wässerigem Chlorkalk mit $MgSO_4$. Da Magnesiumhypochlorit leichter zersetzlich ist als Chlorkalk, wirkt es stärker bleichend. Nach *D. R. P.* 297874 wurde ein basisches Magnesiumhypochlorit, $Mg(OH)OCl$, durch Elektrolyse von mit Magnesia versetzter $MgCl_2$-Lösung erhalten. Oder man vermischt eine $MgCl_2$-Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorgas allmählich mit einer Lösung von *NaOH* (*D. R. P.* 305419). Die Ausbeuten lassen sich wesentlich erhöhen, wenn man das Chlor auf eine Suspension von *MgO* oder $Mg(OH)_2$ in einer $CaCl_2$-Lösung, u. zw. bei erhöhter Temperatur, einwirken läßt (*D. R. P.* 349435, 449583). Nach *D. R. P.* 350575 wird in eine Lösung freier *HOCl* ein Überschuß von *MgO* oder $Mg(OH)_2$ eingetragen.

Magnesiummanganit, $Mg_3Mn_3O_8$, vgl. Bd. **III**, 227.

Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2$, ist in wasserfreier Form und mit 1, 2, 3, 6 und 9 Krystallwasser bekannt.

Das Hexahydrat wird bei gewöhnlicher Temperatur aus den wässerigen Lösungen erhalten. Bei dem Versuch, aus den krystallisierten Salzen das letzte *Mol.* Wasser auszutreiben, entweicht Salpetersäure. Über das verschiedene Verhalten des beim Glühen aus dem Nitrat unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Oxyds s. d. Auch wässerige Lösungen geben in der Nähe des *Kp* schon Salpetersäure ab. Etwas unterhalb des *Schmelzp.* des Hexahydrats (90°) gibt es 3 Löslichkeitszahlen für jede Temperatur: Lösung mit Hexahydrat als Bodenkörper und Schmelze mit einem Wassergehalt unter 6 Molen, einerseits mit Hexahydrat, andererseits mit Dihydrat als Bodenkörper. Löslichkeitszahlen (*Ztschr. anorgan. Chem.* **20**, 394 [1899]), im System K_2, *Mg*, Na_2, Cl_2, $(NO_3)_2$ (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 1497), im Salzpaar Na_2, *Mg*, $(NO_3)_2$, SO_4 (*Ztschr. anorgan. Chem.* **185**, 153, 267), im Salzpaar K_2, *Mg*, $(NO_3)_2$, SO_4 (ebenda **184**, 359). Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser und hygroskopisch, auch in Alkohol [$Mg(NO_3)_2 \cdot 3\,C_2H_5 \cdot OH$] und in flüssigem Ammoniak leicht löslich.

Technisch wird Magnesiumnitrat erhalten durch Lösen von Magnesit, Dolomit oder technisch reinem Oxyd bzw. Carbonat mit Salpetersäure oder nitrosen Gasen. Nach *D. R. P.* 391361 soll Dolomit in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit gebranntem Dolomit versetzt und zur Fällung des Kalks als $CaCO_3$ mit Kohlensäure behandelt werden. Das Salz findet Verwendung zur Härtung der Gasglühkörper (Bd. **V**, 553). Auch wurde es als wasserfreies Salz zur Konzentrierung verdünnter Salpetersäure und zur Herstellung eines besonders raumbeständigen Steinholzes, das sich auch gut zu Trockenmischungen eignet, vorgeschlagen (*D. R. P.* 293283). An basischen Salzen sind hergestellt $Mg(NO_3)_2 \cdot 3\,MgO$ und $Mg(NO_3)_2 \cdot 2\,MgO$, letzteres wasserfrei und mit 5 Molen Wasser. Seine Lösungen können zur Herstellung anderer Nitrate, besonders des KNO_3, dienen, hauptsächlich durch Konversion. In besonderer Weise soll diese Umsetzung auf komplizierterem Wege mit den Kalirohsalzen erfolgen (*Kali* **1920**, 46, *D. R. P.* 321030, 335819 u. a.).

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2, wird erhalten durch Überleiten von Ammoniak oder Stickstoff über erhitztes metallisches Magnesium sowie durch Erhitzen eines Gemisches von *MgO* und Kohle im elektrischen Ofen (*D. R. P.* 88999) im Stickstoffstrom oder durch starkes Glühen von Magnesiumsilicid mit Stickstoff. Es geht durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Magnesiumhydrid und Ammoniak über und wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Magnesiumhydroxyd und Ammoniak zersetzt. Auf seiner Bildung beruht die Trennung des Argons oder anderer inerter Gase von Stickstoff mittels metallischen Magnesiums. Die Erwartungen, welche auf die Verwertung der Reaktionen bei seiner Bildung und Zersetzung zu Ammoniak gesetzt wurden, haben sich nicht erfüllt. Die Technik hat andere Wege eingeschlagen. Auch die Verwertung des Nitrids zur Herstellung von Cyaniden (Bd. **III**, 482) ist von der Technik überholt.

Magnesiumoleat s. Antibenzinpyrin (Bd. I, 517).

Magnesiumoxychlorid s. unter Magnesiumchlorid.

Magnesiumoxyd, MgO (Magnesia, Magnesia usta). Natürliches Vorkommen als Periklas in regulären Krystallen mit 5—8% Fe_2O_3, im Kalk der Vesuvauswürflinge und in körnigem Kalk Schwedens. Über sein Vorkommen vgl. *B.* **24**, 1480 [1891]. Es wird erhalten durch Glühen aller in der Hitze zersetzbaren *Mg*-Salze wie $MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$, oder anderen Magnesiumverbindungen. Die Zersetzung von $MgSO_4$ in MgO und SO_3 geht erst bei sehr hohen Temperaturen vor sich. Bei viel niedrigeren Temperaturen findet die Abspaltung des *S* in Form von Schwefel, Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure statt beim Erhitzen mit Kohle oder reduzierenden Gasen *H*, *CO*, Wassergas; vgl. Schwefeldioxyd. Das primär beim Glühen erhaltene Produkt ist immer amorph, geht aber bei stärkerem Erhitzen in die krystalline Form über und wird schließlich grobkrystallin (Sintermagnesia). Mit der Zunahme der krystallinen Struktur wird das erhaltene Produkt wesentlich härter und weniger reaktionsfähig gegen H_2O (s. Magnesiumhydroxyd), Säuren u. s. w. Das (durch Glühen von Magnesiumhydroxyd erhaltene) Magnesiumoxyd wird nach stärkerem Erhitzen nur noch teilweise hydratisiert und bindet nach 20stündigem Glühen überhaupt kein Wasser mehr. Auch die Löslichkeit in Säuren geht nach anhaltendem Glühen (im Porzellanofen) ganz oder fast ganz verloren. Magnesiumoxyd schmilzt bei 2800° und verflüchtigt sich bei nicht viel höherer Temperatur (*Chem. Ztrlbl.* **1914**, I, 224; *Ztschr. anorgan. Chem.* **117**, 188). Über das auffällige Verhalten von auf verschiedenem Wege erhaltenem Oxyd gegenüber Wasser und das Behandeln von inaktivem MgO mit Wasserdampf bei 150° vgl. Magnesiumhydroxyd. MgO löst sich in 172 000 Tl. Wasser und in 2 Tl. geschmolzenem *KOH*. Es absorbiert bei Rotglut *Cl* unter Bildung von $MgCl_2$ und Entweichen von Sauerstoff. Für technische Zwecke wird MgO durch Brennen von Magnesit erzeugt und enthält demgemäß alle Verunreinigungen desselben, und wo der große Gehalt an Kalk nicht stört, auch aus Dolomit (s. u.); in reiner Form fast ausschließlich aus basischem Carbonat oder aus Hydroxyd. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß bei Aufbereitung von gebranntem Magnesit in Magnetabscheidern ein sehr reines Material mit 93—97% MgO erhalten wurde. Dammer-Tietze, Nutzbare Mineralien, II. Aufl., 1927, I, S. 459.

Zum Brennen des Magnesits finden Schachtöfen, Retorten, Drehöfen, Gaskammeröfen u. s. w. Verwendung. Die Gewinnung einer möglichst reinen Magnesia erfordert, abgesehen von der Wahl eines möglichst reinen Magnesits, daß eine Verunreinigung mit Asche des Feuerungsmaterials ausgeschlossen wird; es muß also der Brennprozeß in Retorten bzw. Muffeln oder in Öfen durchgeführt werden, welche nur von den Feuerungsgasen bestrichen oder besser noch mit Gas beheizt werden. Anderenfalls können Magnesit und festes Brennmaterial gemischt Verwendung finden, wobei man den Koks vorziehen wird, wenn die Kohlensäure verwertet werden soll, die natürlich in Retorten (Bd. VI, 591) oder Muffeln in reinster Form erhalten wird. Die Brenntemperatur ist eine Frage der Verwendung des gebrannten Materials. Die vollständige Austreibung der Kohlensäure ist laboratoriumsmäßig bei 520° beendet, praktisch liegt, wohl wegen der schlechten Wärmeleitung, diese Temperatur bei 800—900°, eine Temperatur, bei der der in kopfgroßen Stücken eingebrachte Magnesit zu Pulver zerfällt, das bei Schachtöfen in die Kühlkammern herabrieselt. Falls ein gewisser Gehalt an unzersetztem $MgCO_3$ nicht stört, wie beim Pattinson-Prozeß (s. Dolomit), oder für gewisse Mörtel kann die Brenntemperatur auch niedriger gewählt werden. Bei stärkerem Erhitzen geht, mit der Temperatur und der Länge ihrer Einwirkung steigend, eine Umwandlung in die klein- und schließlich in die grobkrystalline Form vor sich, welch letztere schließlich nicht mehr mit Wasser abbindet und daher für Mörtelzwecke unbrauchbar ist (Sintermagnesia). Im Gegensatz dazu wird das bei tiefliegender Temperatur gebrannte Material als kaustische Magnesia bezeichnet. Leider findet man vielfach

statt Magnesia auch kurzweg die falsche und irreführende Bezeichnung Magnesit. Für die kaustische Magnesia ist die Einhaltung einer möglichst niedrigen Brenntemperatur anzustreben, wobei das fertig gebrannte Material sobald wie möglich der Einwirkung der Hitze zu entziehen ist. Nur so wird erreicht, daß das erhaltene Material einheitlich schnell hydraulisch mit Wasser abbindet, eine Eigenschaft, die die Sintermagnesia vollständig verloren hat. In diesem verschiedenen Verhalten ist wohl auch die Hauptursache dafür zu suchen, daß bei der praktischen Verwendung der Magnesiazemente oft über mangelnde Raumbeständigkeit geklagt wird. Das schnell abbindende amorphe Material bildet mit dem zur Bindung verbrauchten Wasser (ev. auch in Form von $MgCl_2$-Lösung) eine feste Masse von Magnesiumhydroxyd, in der langsamer abbindende feinkrystalline Teilchen eingeschlossen sind, welche bei der später allmählich eintretenden Hydratisierung die abgebundene Masse sprengen. Einen Versuch, diesen Verhältnissen Rechnung zu tragen, bedeutet das Verfahren des *D. R. P.* 430 276, demzufolge durch Mischung von Material verschiedener Korngröße und dieser angepaßte Brenntemperatur ein raumbeständig sich verhaltendes Produkt erhalten werden soll.

Um eine Überhitzung und damit Inaktivierung der äußeren schon kaustizierten Stücke während des Austreibens der Kohlensäure aus dem Innern zu vermeiden, soll nach *D. R. P.* 291 686 das Brennen etwas oberhalb der unteren Temperaturgrenze der Kaustifizierung unter Zufuhr von Wasserdampf zu der Brennatmosphäre durchgeführt werden.

Außer aus Naturmagnesit wird Magnesiumoxyd auch durch Glühen von basisch kohlensaurem Salz oder von Hydroxyd hergestellt (s. d.), wobei naturgemäß reinere Produkte erhalten werden. In vielen Fällen wird ein sehr leichtes Produkt gefordert, das durch Glühen der sehr voluminösen Magnesia alba bei 300° erhalten wird, während eine Handelsmarke Magnesia usta ponderosa durch Glühen von durch heiße Fällung erhaltenem schweren Carbonat erhalten wird. Zur Herstellung der pharmazeutisch verwandten Magnesia usta können nur die reinen, durch Fällen erzeugten leichten Carbonate Verwendung finden.

Verwendung: Kaustisch gebrannte Magnesia. Das durch Brennen von basischem *Mg*-Carbonat erhaltene Produkt bildet ein weißes, sehr voluminöses Pulver. Ein besonders dichtes Produkt (Magnesia usta ponderosa) wird aus dem aus kochender Magnesiumbicarbonatlösung ausgefällten Carbonat erzeugt. Das so erhaltene Material wird von Wasser leicht hydratisiert, meist unter hydraulischen Erscheinungen, und ist in Säuren leicht löslich.

Wird in der chemischen Industrie als unlösliches Absättigungsmittel von Säuren benutzt, wobei leicht lösliche, wenig störende *Mg*-Salze dieser Säuren entstehen, ferner zum Spalten von Fetten. Sie dient ferner zur Herstellung von Kunststeinen (Bd. **VII**, 86), Steinholz, Magnesitplatten, Schmirgelscheiben.

Sintermagnesia. Nach heftigem Glühen im Porzellanofen wird sie krystallinisch. In der Sauerstoff-Leuchtgas-Flamme schmilzt sie bei anhaltendem Erhitzen teilweise und verdampft, so daß aus MgO gefertigte Leuchtstifte löcherig werden. Das Brennen des gemahlenen Magnesits zu Sintermagnesia erfolgt zwischen 1600—1700°.

Die Sintertemperatur wird durch Beimengungen, insbesondere von SiO_2, FeO, herabgedrückt. Da dieses Material fast ausschließlich als feuerbeständiger Baustoff Verwendung findet und sich hierfür ein gewisser Eisengehalt der Magnesia als günstig erwiesen hat, werden hierfür fast ausschließlich die *Fe* haltigen krystallinen Magnesite, besonders die der Steiermark und der Tschechoslowakei, verwendet. Das so erhaltene gesinterte Material wird fein gemahlen, mit Wasser zu Steinen verformt und erneut auf Sintertemperatur erhitzt. Über die Eignung verschiedener Magnesite nach Zusammensetzung und Art des Brennens vgl. Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **1927**, 439, und Metallbörse **1928**, 2780. Geschmolzenes MgO mit 85% MgO und 1% *Fe* hält 2600° aus.

Aus gefällten Carbonaten oder Hydroxyden soll Sintermagnesit von gleicher oder besserer Qualität erbrannt werden als der aus Naturmagnesit erhaltene, wenn die Zusätze von Eisen in geeigneter Form, z. B. als Ferrosalz in wässeriger Lösung, erfolgen (*D. R. P.* 386 038).

Die Prüfung von kaustischer Magnesia für Steinholz behandelt der Din-Entwurf 1 E 273 vom 21. November 1929 sowie Baumaterialienmarkt 1921, 610.

Zur Herstellung von Sintermagnesia aus Gemischen von *MgO* und überschüssigem *CaO* wird der Überschuß an *CaO* durch Umsetzung mit $MgCl_2$-Lauge entfernt und der zurückbleibende calciumoxydhaltige *MgO*-Schlamm nach Befreiung von der Lauge sintergebrannt (*D. R. P.* 288 262, 291 913, 302 836).

Mit dem Sinterungsprozeß geht naturgemäß eine Schwindung einher, welche unter der weiteren Einwirkung hoher Temperaturen immer mehr fortschreitet und schließlich zur Lockerung des Zusammenhalts und zum Reißen führt. Dieses Verhalten hindert eine allgemeinere Ausnutzung der an sich sehr wertvollen Eigenschaften der Sintermagnesia. Ein Brennen derselben aus dem hydraulisch erhärteten Material ist aus diesem Grunde ganz ausgeschlossen. Man behilft sich vielmehr damit, daß der Sintermagnesit oder auch das geschmolzene (s. u.) Produkt durch geeignete Maßnahmen nachträglich verformt und wieder bis zur Sintertemperatur erhitzt wird.

Verwertung als hochfeuerfestes Material für metallurgische Prozesse, wo ein basisches Futter verlangt wird. Besonders in der Eisenindustrie dient die Sintermagnesia zur Ausfütterung der Konverter, der Roheisenmischer, SIEMENS-MARTIN-, Puddel-, Schweiß-, Hoch-, Glasschmelz-, Elektro-Stahl-Öfen. Auch zur Auskleidung von Kalk-, Dolomit- und Zement-Öfen empfohlen. Garantiert 94%, prima 98%. Euböamagnesit ist der feuerfesteste wegen seiner Reinheit, auch eisenfrei. Bei 2% *Fe* genügen 1600—1800° noch nicht zum Sinterbrennen, bei 2,7% dagegen 1400°. Dient zur Herstellung von Tiegeln und Ziegeln (s. Tonwaren).

Magnesiazement. Reine gebrannte Magnesia in Stücken verwandelt sich unter einem Wasserstrahl in eine alabasterartig durchscheinende krystallinische Masse, die Marmor ritzt und ihm an Dichte und Festigkeit gleichkommt. Auch Magnesit gibt bei vorsichtigem Brennen, mit wenig Wasser angemacht, eine Masse, die nach 12^h die Härte des besten Portlandzements annimmt und dem Wasser widersteht.

Unter der Bezeichnung Magnesiazement werden eine große Reihe von Materialien zusammengefaßt, welche sich gegen Wasser verschieden verhalten. Mit Recht führen die Bezeichnung Zemente nur solche Produkte, wie z. B. kaustisch gebranntes *MgO*, welche, mit Wasser angemacht, unter Wasser zu erhärten imstande sind, sich also hydraulisch verhalten. Dies trifft zu für reines *MgO*, für kaustisch gebrannten Dolomit, in dem als neutrales Füllmittel (s. Mörtelstoffe, Bd. VII, 672) noch $CaCO_3$ vorhanden ist, und auch für ein Gemenge von gebranntem Dolomit mit $MgSO_4$, bei dem als Produkt der Verfestigung neben $Mg(OH)_2$ auch der gleichfalls abbindende fast unlösliche Gips auftritt.

Streng unterschieden davon ist die Eigenschaft des Magnesiumoxyds, nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Salzlösungen unter Bildung basischer Salze zu erhärten. Derartige zu Unrecht und unter Herbeiführung großer Verwirrung als Magnesiazemente (auch als Sorelzemente, s. S. 429) bezeichnete Gemische werden unter Magnesiumchlorid behandelt, da als Magnesiumsalzlösung fast ausschließlich das Magnesiumchlorid, dessen Lösung bzw. die Kaliendlaugen Verwendung finden. Sie sind weder Zemente, da das erhaltene Endprodukt durch Wasser zersetzt wird, noch Mörtel, da für diese das Erhärten unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft charakteristisch ist. Sie sind vielmehr, in geeigneten Mengenverhältnissen zusammengebracht, lediglich in sich erhärtende Gemenge, welche weder gegen Wasser vollkommen beständig, noch bezüglich der Abbindung auf die Kohlensäure der Luft angewiesen sind.

Brennen von Dolomit. Beim Brennen (s. o. Magnesit) zerfällt zuerst das $MgCO_3$ in *MgO* und CO_2, so daß ein Gemenge von *MgO* und $CaCO_3$ entsteht. Derartiges Material erhärtet unter Wasser sehr stark und ist als hydraulischer Kalk anzusprechen. Beim Brennen auf höhere Temperatur entsteht ein Gemisch von *MgO* und *CaO*. Diese Kalke (Grau-, Magnesia-, Braun-, Schwarzkalk) sind sehr fett und geben vorzügliche Mörtel (s. Bd. **VII**, 672). Noch stärker gebranntes Material nimmt nur wenig Wasser auf, löscht aber in gepulvertem Zustande sehr energisch ab und erhärtet so stark, daß die Masse nicht mehr vom Fingernagel

geritzt wird. Mit Wasser angerührt, wird es wie Gips als Edelputz und für Abgüsse verwendet oder in Formen gegossen und auf Kunststeine verarbeitet. Wird der Brennprozeß mit Koks bis zur Sinterung (1600—1700°) getrieben, so wird ein feuerfestes Material für die Stahldarstellung im basischen Verfahren, u. zw. für das feuerfeste Futter und den Boden des Konverters erhalten (Bd. **IV**, 262). Feuerfestes Material soll nicht mehr als 4% $Al_2O_3+Fe_2O_3$ enthalten, für Martinöfen 3% $Al_2O_3+Fe_2O_3$ und 2,4% SiO_2. Nachteile sind Brennschwindung, Neigung zur Rissebildung, Zerstörung in Berührung mit sauren Steinen. Weitere Verwendung findet der gebrannte Dolomit als Düngemittel und Aufschlußmittel für schwere Böden beim PATTINSON-Verfahren (s. Dolomit). Der größte Teil der als Wiener Kalk in den Handel kommenden Putz- und Poliermittel besteht aus gebranntem Dolomit (DAMMER, l. c.).

Magnesiumperborat s. Bd. **II**, 483, 568.

Magnesiumperchlorat, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 7\,H_2O$, s. Bd. **III**, 305. Nachzutragen ist, daß die Entwässerung zweckmäßig bei 0,1 *mm Hg* Druck und 140—250° durchgeführt wird.

Magnesiumperoxyd (-superoxyd), MgO_2. Wird in mehr oder weniger reicher Mischung mit MgO und ev. anderen Begleitstoffen erhalten durch Mischen von Na_2O_2 mit MgO und etwas Wasser (*D. R. P.* 107 231), durch Einwirken von Na_2O_2 oder BaO_2 auf in Wasser gelöstes $MgCl_2$ (*A. P.* 709 086; *Apoth. Ztg.* **17**, 697), ev. unter Zusatz von NH_4-Salzen (*D. R. P.* 179 781), aus Wasserstoffsuperoxyd, $MgSO_4$-Lösung und $NaOH$ (*D. R. P.* 168 271), aus MgO durch Zusammenrühren mit hochprozentigem H_2O_2 (durch Wiederholung des Anrührens reichert sich das Peroxyd bis 42% an) (*Merck, D. R. P.* 171 372), durch Elektrolyse eines Mg-Salzes, bei der die kathodische Abscheidung des $Mg(OH)_2$ bei Gegenwart von H_2O_2 stattfindet und die Säure mit $Mg(OH)_2$ abgestumpft wird (*D. R. P.* 151 129). Magnesiumsuperoxyd zersetzt sich mit Wasser schwieriger als BaO_2 und hat wegen der Unlöslichkeit des hierbei gebildeten $Mg(OH)_2$ und der kaum alkalischen Reaktion der eigentlich nur aus Wasser bestehenden Umsetzungsflüssigkeit besondere Vorzüge vor anderen Peroxyden. Es findet geringe Verwendung als Bleichmittel (Bd. **II**, 481) und als inneres Desinfektionsmittel, Magnesiumperhydrol (*Merck*).

Magnesiumphosphat. Natürliche Vorkommen Wagnerit, $Mg(MgF)PO_4$, Struvit, $MgNH_4PO_4 \cdot 4\,H_2O$, Bobierrit, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$, Hannayit, $Mg_3(NH_4) \cdot 2\,H_4(PO_4)_4 \cdot 8\,H_2O$, Newberyit, $MgHPO_4 \cdot 3\,H_2O$, Lüneburgit (s. Magnesiumborat) u. a. $Mg_3(PO_4)_2$ ist bekannt als Salz mit 5, 7, 8 und 22 *Mol.* H_2O. Bei der Fällung von $MgSO_4$-Lösung mit Na_3PO_4 und bei 100° getrocknet mit 5 H_2O, beim Auswaschen von $MgHPO_4$ mit Wasser, solange dieses noch saure Reaktion zeigt, mit 22 H_2O erhalten. Es ist in Wasser sehr wenig, in Säuren leicht löslich. $MgHPO_4$ wird durch Fällung von $MgSO_4$ mit Na_2HPO_4, je nach der Temperatur, mit 3 oder 7 H_2O erhalten. Es wird durch Wasser in Triphosphat und Monophosphat zersetzt und geht beim Glühen in Pyrophosphat über. Das Heptahydrat findet zur Herstellung von Zahnpulvern Verwendung. $MgH_4(PO_4)_2$ wird aus MgO und Phosphorsäure wasserfrei und mit 2 H_2O erhalten und ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung wird nicht wie die des Ca-Salzes zersetzt. Die übrigen Phosphate zeigen mit denen der Ca-Salze große Analogie bezüglich Verhalten und Herstellung. Von besonderer Wichtigkeit ist unter den Doppelsalzen noch das Magnesiumammoniumphosphat, das zur quantitativen Abscheidung von Mg und Phosphorsäure dient und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gewogen wird. Neuerdings wird es von verschiedenen Seiten neben dem tertiären und sekundären Phosphat als Düngemittel in Vorschlag gebracht. Zu deren Herstellung finden zweckmäßig die Endlaugen der Kaliindustrie Verwendung, welche mit Phosphorsäure oder Phosphaten, ev. unter Zusatz von Ammoniak, gefällt werden. Über die Eignung der Mg-Phosphate als Düngemittel vgl. WRANGELL, *Landwirtschl. Jahrbch.* **57**, 32 [1923].

Magnesiumresinat, Harzsaures Magnesium. Wird analog der Herstellung der übrigen Resinate durch Schmelzen von Harzsäuren mit Magnesiumoxyd oder durch Fällen einer wässerigen Lösung einer Alkaliharzseife mit einer solchen eines Mg-Salzes erhalten. Für Sikkative findet es wegen günstigerer Wirkung anderer Resinate kaum Verwendung, dagegen wird es benutzt als Härte-, Neutralisations- und Klärmittel für Lacke. Bessere Siegellacksorten erhalten einen Zusatz von Magnesia, wobei sich Magnesiumresinat bildet. Nach *D. R. P.* 217 257 kann das als Fallungsmittel der Harzseife bei der Papierleimung verwandte Aluminiumsulfat bis zu 50% durch Magnesiumsulfat ersetzt werden. Für gewöhnliche Papiere kann aber auch (*D. R. P.* 399 138) nur $MgCl_2$, für andere ein Gemisch desselben mit Aluminiumsulfat Verwendung finden.

Magnesiumsilicate bilden teils mit, teils ohne Wasser wesentliche Bestandteile vieler Mineralien (Talk, Speckstein, Meerschaum, Serpentin, Olivin, Augit, Hornblende, Asbest).

Ein Magnesiumsilicat der Formel $3\,MgSiO_3 \cdot 5\,H_2O$ wird durch Fällen einer *Mg*-Salzlösung mit Wasserglas (*D. R. P.* 43922) erhalten. Durch Erhitzen im elektrischen Ofen wird beim Zusammenschmelzen von *MgO* und Kieselsäure ein für die keramische Industrie sowie als Füllmittel für Farben u. dgl. geeignetes Magnesiumsilicat nach *D. R. P.* 189320 gewonnen. Dem leichtflüssigen Material kann in einem flüssigen Metallbad, z. B. Eisenbad, ein Teil der Kieselsäure entzogen werden, so daß ein besonders wertvolles *Mg*-reicheres Silicat erhalten wird (*D. R. P.* 194 949). Außerdem soll ein Silicat durch Erhitzen der Endlaugen mit Sand auf 400–600° unter Entweichen von *HCl* oder *Cl* erhalten werden (*D. R. P.* 265 296).

Magnesiumsilicat findet Verwendung in der keramischen Industrie, zur Herstellung feuerfester Steine, zur Auskleidung von Tiegeln, als Füllstoff für Farben und kann dazu dienen, um Harze, Wachse, Öle, Balsame u. s. w. in dauernd trockene Form überzuführen (*D. R. P.* 303 122). In den meisten Fällen bedient man sich für technische Zwecke geeigneter natürlich vorkommender Magnesiumsilicate. Die natürlichen Vorkommen sind entweder Orthosilicate, z. B. Mg_2SiO_4 (Forsterit), in denen auch ein Teil des *Mg* durch *Ca* (Monticellit, $CaMgSiO_4$) oder Eisenoxydul ersetzt sein kann, oder Verbindungen der *Mg*-Orthosilicate mit Alkali-Aluminium-Orthosilicaten, wie z. B. der Biotit (Magnesiaglimmer). Ferner Verbindungen von MgF_2 mit 2,3,4 Mg_2SiO_4; hierher gehört der Olivin $(MgFe)_2 \cdot SiO_4$, oder auch Metasilicate, wie Enstatit, ($MgSiO_3$), Diopsid, $[CaMg(SiO_3)_2]$, Asbest (s. u.), oder Verbindungen von diesen mit Aluminiumoxyd, wie Augit, ($MgSiO_3$, Al_2O_3), Hornblende, $[CaMg_2(SiO_3)_3 \cdot Al_2O_3]$. Während die Al_2O_3 enthaltenden bei der Verwitterung in Ton, $(2\,H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2)$, übergehen, entstehen aus den Al_2O_3-freien hierbei wasserhaltige Magnesiumsilicate, wie Talk (Speckstein), $H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 4\,SiO_2$, Meerschaum, $2\,H_2O \cdot 2\,MgO \cdot 3\,SiO_2$, Serpentin, $2\,H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 2\,SiO_2$.

Von den natürlichen Vorkommen findet die größte technische Verwertung der Asbest, welcher der Formel $CaMg_3(SiO_3)_4$ entspricht, wobei *Mg* isomorph durch Eisenoxydul vertreten sein kann. Asbest ist in Bd. **I**, 629 ausführlich behandelt. Seine technische Verwertung als elektrisches Isolationsmaterial wird oft durch den Eisengehalt beeinträchtigt. Dieser kann durch Behandlung mit Oxalsäurelösung und Auswaschen (*Gummi-Ztg.* **29**, 1197), durch Erhitzen mit reduzierenden Gasen und nachträgliche Behandlung mit Säuren (*Gummi-Ztg.* **30**, 243) beseitigt werden, wobei ein sehr hochwertiges Material erhalten wird.

Talk, $(H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 4\,SiO_2)$, kommt in blätteriger Form (Talkum, Federweiß) oder in dichter Form (Steatit oder Speckstein) vor. Er wird durch Säuren nicht zersetzt, ist sehr weich (Härte 1–1,5) und fühlt sich weich und fettig an. Talkum findet Verwendung zur Herstellung von Pastellstiften, Schneiderkreide, Einstreumittel für Schuhe und Lederhandschuhe, Saalglätte, für Schminken, galenische Präparate, in der Textilindustrie für Schlicht- und Appreturmittel, zum Satinieren von Papier, als Füllstoff für Kitt-, Kleb-, Appreturmassen und Farben, zur Herstellung von Steinholz, Isoliermassen u. s. w.

Literatur: H. ROSENBERG, Talkum-Brevier für Papiermacher, Frankfurt a. M. 1914. – Derselbe, Sammlung von Vorschriften über die Verwendung von Asbestpulver und Talkum, Wien 1919. Bericht über die Tätigkeit des Verbandes der Talkum-Interessenten in Österreich-Ungarn. Wien 1916. – Derselbe, Die Verwendung von Talkum in der Schlichterei und in der Ausrüstung von Baumwollgeweben. Sonderdruck aus „Textil-Revue 9/1930, Prag. – H. SCHNURPFEIL, Talkum in der Glasindustrie.

Der Speckstein, der in Deutschland in Göpfersgrün-Thiersheim vorkommt, sich aber auch in Österreich, Frankreich, Ostasien und Amerika vorfindet, wird nach den Methoden der Drechslerei zu Specksteinbrennern (Bd. **I**, 152, Abb. 80), zu chinesischen Skulpturen u. s. w. verarbeitet. Neuerdings wird der gemahlene Speckstein durch Pressen, Brennen nach keramischen Methoden zu elektrotechnischen Artikeln (Steatitwaren) verarbeitet (s. Tonwaren).

Serpentin, $(2\,H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 2\,SiO_2)$; doch ist immer das entsprechende Eisensilicat (bis 12% *FeO*) beigemischt, Härte 3–4, läßt sich auf der Drehbank bearbeiten,

ist polierfähig und findet für Gebrauchsgegenstände (Mörser, Reibschalen), besonders in schön gefärbten Stücken auch für Kunstgegenstände, wie Schreibzeuge, Vasen, Urnen, Gedenktafeln und in der Architektur Verwendung.

Meerschaum, ($2 H_2O \cdot 2MgO \cdot 3 SiO_2$), Härte 2–2,5, *spez. Gew.* 2, der Lufteinschlüsse wegen aber scheinbar geringer als 1, schwimmt daher auf dem Wasser. Löst sich in Salzsäure unter Abscheidung von SiO_2. Wird auf Zigarrenspitzen Pfeifenköpfe verarbeitet, im Altertum auch zur Herstellung kostbarer Gefäße. In der chemischen Industrie findet er zur Herstellung von Zündpillen (Bd. **II**, 182) und als Kontaktträger für katalytische Reaktionen (s. Kontaktmassen, Bd. **VI**, 767) Verwendung.

Magnesiumsilicofluorid s. Bd. **V**, 412. ***Magnesiumstearat*** s. Stearinsäure.

Magnesiumsulfat s. Bd. **VI**, 347 ff.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei sehr hoher Temperatur und wird bei 1160° in MgO und SO_3 zersetzt. Mit Kohle oder reduzierenden Gasen geht es in MgO über (*Journ. prakt. Chem.* [2] **100**, 115 [1920]). Mit $NaCl$ und KCl (*Kali* **1913**, 137) läßt es sich in allen Verhältnissen schmelzen.

Das unter normalen Bedingungen aus wässerigen Lösungen durch Krystallisation erhaltene Salz ist das Heptahydrat (Bittersalz). Über seine, wenigstens für Deutschland fast ausschließliche und billigste Art der Herstellung vgl. Bd. **VI**, 350. Im Auslande werden noch gewisse Solen, Salzseen bzw. aus diesen erhaltene oder entstandene Salzablagerungen (*Chemische Ind.* **1923**, 675; **1924**, 358; **1927**, 255) sowie Mutterlaugen der Meersalinen auf Bittersalz verarbeitet. Die vor dem Bestehen der Kaliindustrie übliche Herstellung aus Magnesit und Schwefelsäure unter Verwertung der Kohlensäure für die Mineralwässerfabrikation u. s. w. hat, wenigstens in Deutschland, vollständig aufgehört.

Nach *D. R. P.* 135 834 soll in Salzsolen enthaltenes $MgSO_4$, ohne daß eine Konversion mit dem $NaCl$ eintritt, dadurch erhalten werden, daß die Sole mit $Ca(OH)_2$ versetzt und die äquimolekulare Fällung von $Mg(OH)_2$ und $CaSO_4$ bei Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure zu $CaCO_3$ und $MgSO_4$ umgesetzt wird. Nach *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2030, soll $MgSO_4$ erhalten werden, wenn in eine durch Einleiten von SO_2 in mit Wasser aufgeschlämmtes Magnesiumoxyd hergestellte Magnesiumbisulfitlösung bei Gegenwart von *Co*-Salz Luft eingeleitet wird. Auch sollen Kaliendlaugen bzw. auch Carnallit oder Konversions-Chlormagnesium enthaltende Laugen mit Schwefelsäure erhitzt und direkt oder nach weiterer Verarbeitung Bittersalz liefern oder analog dem HARGREAVES-Verfahren verarbeitet werden (*D. R. P.* 283 096, 284 177, 290 870, 302 350). Der Kieserit soll außer durch heißes Lösen auch durch Behandlung mit kaltem Wasser bei Gegenwart von 1% $MgCl_2$ (*D. R. P.* 415 573), durch feines Verreiben mit Wasser (*D. R. P.* 198 496) oder durch Rühren mit Bittersalzlösung unter Ersatz des gebundenen Wassers (*D. R. P.* 429 543) hydratisiert und damit leicht löslich gemacht werden. Ein Bittersalz von vielfach ausreichender Reinheit (10% $NaCl$) soll beim unmittelbaren Lösen von Löserückständen der Kaliindustrie in $NaCl$-Lösungen, welche 7–14% $MgCl_2$ enthalten, durch Krystallisation gewonnen werden (*D. R. P.* 275 702).

Zur Gewinnung von entwässertem Bittersalz wird bei 70° im Vakuum, am besten unter Zutritt von warmer Luft, getrocknet und an freier Luft weiterentwässert (*D. R. P.* 371 602). Für das Magnesium sulfuricum siccum des *D. A. B.* (s. d.) wird ein Maximalgehalt von 2,5 *Mol.* Krystallwasser vorgeschrieben. Das Salz wird mit einem Gehalt von 1–2 *Mol.* H_2O durch Erwärmen im Wasserbade oder durch allmähliche Verwitterung in der Wärme und nachfolgendes Absieben erhalten.

Eine besondere technische Bedeutung hat das Magnesiumsulfat als Ausgangsmaterial für die technische Herstellung anderer *Mg*-Verbindungen einerseits und von Kaliumsulfat (Bd. **VI**, 361) und Natriumsulfat (Bd. **VI**, 351) anderseits. Über weitere Verwendungszwecke s Bd. **VI**, 351. Erwähnt sei noch seine Verwendung in der Kunstseideindustrie (Bd. **VII**, 20).

Doppelsalze des $MgSO_4$. Über die Doppelsalze des $MgSO_4$ mit K_2SO_4 s. Bd **VI**, 318. Über ihre Bildungsverhältnisse aus beide Sulfate enthaltenden Lösungen vgl. *Kali* **1915**, 193, bei der Konversion von KCl und $MgSO_4$ ebenda S. 194, bei gleichzeitiger Sättigung an $NaCl$ s. JANECKE, II. Aufl. Das wichtigste Doppelsalz ist der Schönit, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ (s. Kalimagnesia, Bd. **VI**, 359). Der Langbeinit, $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$, welcher in manchen Kalirohsalzen als Begleitsalz in nicht unerheblichen Mengen auftritt, verhindert wegen seiner schweren Löslichkeit die Verwertbarkeit derartiger Kalirohsalze im Fabrikbetriebe. Auch können beim Lösebetriebe anderer Kalirohsalze unter Umständen auftretende Neubildungen von Langbeinit im Rückstand oder in Schlammform zu Fabrikations-

verlusten Veranlassung geben. Vorkommen von Langbeinit in reinem Zustande oder mit Steinsalz konnen ev. nach Lösen des letzteren in kaltem Wasser bei der Herstellung von Kalimagnesia oder Kaliumsulfat nutzbringend verwertet werden.

Dem Kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$, wurde früher die verdoppelte Konstitution $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ zugeschrieben, wohl weil er sich beim Behandeln mit wenig Wasser unter Abscheidung von Schönit zersetzt, während $MgCl_2$ in Lösung geht. Sein Verhalten gegen Alkohol widerspricht aber dieser Auffassung, weil durch diesen kein $MgCl_2$ in Lösung geht, was bei allen Doppelsalzen des $MgCl_2$ der Fall ist. Über seine technische Verwertung s. Bd. **VI**, 359.

Auch die gleichfalls im Bd. **VI**, 351 erwähnten Doppelsalze von $MgSO_4$ und Na_2SO_4 können als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Na_2SO_4 Verwendung finden (*D. R. P.* 297 431). Über ihre Existenzverhältnisse in Lösungen, welche $MgSO_4$ und Na_2SO_4 enthalten, vgl. *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 660, über die bei der Konversion zwischen $NaCl$ und $MgSO_4$ vgl. *Kali* **1915**, 180, und Caliche **10**, 447. Auch Tripelsalze des $MgSO_4$ mit K_2SO_4 und $CaSO_4$ existieren (Bd. **VI**, 350). Alle diese Doppel- und Tripelsalze bzw. analoge Gemische, in denen auch Alkalisulfat durch Alkalichlorid ersetzt sein kann, sollen zwecks Gewinnung der Alkalisulfate und von Ammoniumsulfat bzw. der Doppelsalze beider mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt werden (*D. R. P.* 453 118, 478 988, 497 611; *F. P.* 610 906).

Das Ammoniumsulfat-Doppelsalz, analog dem Schönit zusammengesetzt, wird erhalten durch Konversion zwischen Ammoniumsulfat und $MgCl_2$ (*D. R. P.* 294 857). Es wird ferner gewonnen, wenn $MgSO_4$-Lösung mit Ammoniak versetzt, das abgeschiedene $Mg(OH)_2$ von der Lösung getrennt und diese eingedampft wird (*D. R. P.* 292 218).

Dem Schönit gleich zusammengesetzte Doppelsalze mit $6\,H_2O$ sind auch vom *Rb*, *Cs* und *Tl* bekannt. Natürlich kommt vor ein Magnesiaalaun genanntes Salz, der Pickingerit $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 22\,H_2O$. Gemische von $MgSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ sind zum Leimen von Papier vorgeschlagen; s. *Mg*-Resinat.

Ein wohl charakterisiertes basisches Salz $6\,Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$ wird aus mit $NaOH$ versetzten $MgSO_4$-Lösungen neben $Mg(OH)_2$ in schönen Krystallen erhalten (*Ztschr. anorgan. Chem* **2**, 149 [1892]). Aus stark schwefelsauren Lösungen sind die sauren Salze $MgH_2(SO_4)_2$ und $MgSO_4 \cdot 3\,H_2SO_4$ in Krystallen erhalten worden. Über den Sulfoborit vgl. Magnesiumborat.

Magnesiumsulfhydrat s. bei Magnesiumsulfid.

Magnesiumsulfid. Es kann nicht durch Reduktion von $MgSO_4$ mit Kohle oder reduzierenden Gasen erhalten werden, da hierbei Schwefel entsteht (*Kali* **1915**, 295; **1924**, 112). Auch geschmolzener Schwefel soll nicht auf *Mg* einwirken. Nach *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 809 und *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 2505, soll aber unter Umständen die Vereinigung doch, u. zw. unter heftiger Explosion, erfolgen. Magnesiumsulfid wird erhalten beim Überleiten von Schwefeldämpfen mittels Wasserstoffs oder Schwefelwasserstoffs über glühendes *Mg*. Das so erhaltene Produkt enthält aber noch metallisches Magnesium. Von diesem wird es durch Behandeln mit Halogenalkylen oder Halogenbenzolen in ätherischer Lösung befreit, wobei das Metall in metallorganische Verbindung, z. B. $MgCH_3J$, übergeht (*D. R. P.* 298 321). Auch beim Überleiten von Schwefelwasserstoff über glühendes MgO oder $MgSO_4$ oder beim Überleiten von CS_2 mittels eines indifferenten Gasstromes über glühendes $MgSO_4$ (*D. R. P.* 366 902) wird Magnesiumsulfid erhalten, wobei durch überschüssiges CS_2 Polysulfid gebildet wird, das durch CO in der Glühhitze unter Entweichen von S wieder zersetzt wird. Von Wasser wird es in der Kälte nur sehr wenig gelöst (s. u.); die Lösung zersetzt sich langsam beim Stehen, schnell beim Erhitzen in $Mg(OH)_2$ und H_2S. Beim schwachen Erwärmen von MgS mit Wasser und Schwefel wird gelb gefärbte Polysulfidlösung erhalten, welche beim Kochen unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ und S und Entweichen von H_2S zersetzt wird.

Das Magnesiumsulfhydrat wird in Lösung erhalten bei der Zersetzung des Sulfids mit kaltem Wasser unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd: $2\,MgS + 2\,H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2$. Leitet man hierbei Schwefelwasserstoff ein, so wird das ganze *Mg* als $Mg(SH)_2$ in Lösung erhalten. Derartige Lösungen entstehen auch aus Sulfiden der Erdalkalien oder Alkalien und *Mg*-Salzlösungen, welche dann noch die entsprechenden Erdalkali- bzw. Alkalisalze gelöst enthalten, wenn gleichzeitig Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, oder bei Anwendung der Hydrosulfide statt der Sulfide ohne Abscheidung von $Mg(OH)_2$; sonst wird die Hälfte des *Mg* als $Mg(OH)_2$ gefällt. Werden diese Lösungen des Hydrosulfids erhitzt, so zersetzen sie sich vollständig in entweichenden Schwefelwasserstoff und $Mg(OH)_2$ (s. d.). Dasselbe ist der Fall, wenn diese Umsetzungen von vornherein in der Hitze vorgenommen werden. Ausgangsmaterial sind für diese technisch früher angewandten Verfahren meist Kaliendlauge und Calciumsulfid bzw. die LEBLANC-Sodarückstände (*D. R. P.* 4610, 6895, 19216, 313 943). Die *D. R. P.* 306 441, 307 081 und 307 082 verwerten ein Gemisch von CaS mit CaO, erhalten aus $CaSO_4$ und Kalk oder Dolomit durch reduzierende Feuergase und Wasserdampf.

Magnesiumsulfit. Ein basisches Salz, $2\,Mg(OH)_2 \cdot 11\,MgSO_3 \cdot 22\,H_2O$, scheidet sich ab beim Mischen normaler Lösungen von $MgSO_4$ und Na_2SO_3 und Eintragen der Mischung in siedendes Wasser.

Das normale Salz $MgSO_3 \cdot 6\,H_2O$ wird durch Einleiten von SO_2 in eine Aufschlämmung von basischem Magnesiumcarbonat oder auch gebranntem Magnesit (*Chem. Ztrlbl.* **29**, II, 2030) als Krystallmehl und bei der Krystallisation der SO_2-haltigen Mutterlauge erhalten. Beim Krystallisieren in der Hitze wird ein Hydrat mit $3\,H_2O$ und beim Erhitzen auf 170° im trockenen *H*-Strom das wasserfreie Salz erhalten. Löslich in 80 Tl. kaltem und 170 Tl. heißem Wasser. Ein Bisulfit in fester Form ist nicht bekannt.

Magnesiumsuperoxyd s. Magnesiumperoxyd, S. 434.

Magnesiumtartrat s. Weinsäure.

Magnesiumthiosulfat, $MgS_2O_3 \cdot 6\,H_2O$. Leicht löslich. Wird aus dem *Ba*-Salz bei der Umsetzung mit $MgSO_4$, auch aus dem *Ca*- oder *Na*-Salz durch *Mg*-Salze erhalten.

Analytisches. Alle Lösungen, welche *Mg*-Salze lediglich neben Alkalisalzen enthalten, werden durch überschüssiges Alkali quantitativ als $Mg(OH)_2$ gefällt, so daß man Lösungen von Neutralsalzgemischen oder neutralisierte saure Lösungen derselben mit Normalalkali titrieren kann (*Ztschr. analyt. Chem.* 18, 438 [1879]). Gewichtsanalytisch werden die *Mg* Salze bei Gegenwart von Ammoniumsalzen und Ammoniak durch Natriumphosphat quantitativ als $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O$ gefällt, das nach dem Glühen als Mg_2P_2O- gewogen wird Bei der sehr häufig vorkommenden Bestimmung von *Ca* neben *Mg* ist zu beachten, daß bei der voraufgehenden Fällung des *Ca* als Oxalat unter gewissen Umständen ein Teil des *Mg* als Oxalat (s. d) mitgefällt wird, das man vielfach durch Wiederauflösen und erneutes Fällen des Calciumoxalats wieder in Lösung überführt. Näheres vgl. die sehr umfangreiche Literatur, desgleichen bezüglich der Trennungsmethoden von anderen Lösungsgenossen, insbesondere PO_4 und den anderen Metallen.

Wirtschaftliches. Ein Export von Magnesit oder aus diesem direkt hergestellten anderen Magnesiumverbindungen findet in Deutschland nicht statt (vgl S. 423) Die heutige Entwicklung in der Kaliindustrie geht dahin, die Carnallitwerke stillzulegen, und dadurch wird der Anfall der Endlaugen als Rohmaterial für die Herstellung vor allem des Chlormagnesiums immer geringer, während der größte Teil des Kieserits für die Herstellung von Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Bittersalz in der Kaliindustrie selbst verbraucht wird. Hierdurch bedingt, läßt auch der Drang zum Export aus der Kaliindustrie stammender Magnesiumverbindungen mehr und mehr nach. Im selben Sinne wirkt der gegenüber der Vorkriegszeit bedeutend gesteigerte Zollschutz des Auslandes zugunsten sonst nicht lebensfähiger Produktionsstätten, der allerdings in neuerer Zeit stellenweise im Interesse der Verbraucher wieder nachgelassen hat, im allgemeinen aber den Export bedeutend erschwert und in vielen Fällen unmöglich macht Näheres s. unter Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat *H Friedrich.*

Magnoliametall ist die englische Bezeichnung für Bleilagermetalle aus etwa 78–80% Blei, 4–10% Zinn und 10–18% Antimon (s. Lagermetalle, Bd. **VII**, 266). *E. H Schulz.*

Mahagoni, dunkel (*I. G.*) ist ein spritlöslicher Farbstoff.

Mahagonibraun R 131 212 (*I. G.*) ist ein saurer Farbstoff. *Ristenpart.*

Malachitgrün (*Durand, Sandoz, Geigy*), BXN (*I. G.*) ist gleich Chinagrün, Bd. **III**, 196. *Ristenpart.*

Maleinsäure (cis-Äthylen-α,β-dicarbonsäure) bildet farblose monokline Prismen, *Schmelzp.* 130°, beginnt bei 160° zu sieden unter Bildung von Maleinsäureanhydrid (*Schmelzp.* 52°, *Kp* 200) und Wasser. Bei 25° lösen 100 Tl. Wasser 79 Tl. Maleinsäure. Die Säure ist wenig in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löslich. Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. 100 Tl Wasser lösen bei 14,5° nur 0,5837 Tl. des Bariumsalzes. Die wässerige Lösung der Säure geht beim Belichten, besonders nach Zusatz von Spuren von Brom, oder durch Erhitzen in Fumarsäure, $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (trans-Verbindung), über. Maleinsäure entsteht bei der Oxydation von o-Nitrophenol mit Chlordioxyd in einer Ausbeute von 60%, Furfurol liefert hierbei etwa 80% Ausbeute (E. SCHMIDT, *B.* 58, 1400 [1925]; 60, 1671 [1927]). Maleinsäure lieferte bei der Kondensation mit p-Kresol und Schwefelsäure 6-Methylcumarin (W. PONNDORF, *D. R. P.* 338 737).

$$\begin{matrix} H \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$$

Die technische Herstellung erfolgt nach der von I. M. WEISS und CH. E. DOWNS (*Journ. Ind. engin. Chem.* 12, 228 [1920]) aufgefundenen Methode durch Oxydation von Benzol mit Luft bei Gegenwart von V_2O_5 als Katalysator bei etwa 400–450° (THE BARRETT CO., New York, *D. R. P.* 365 894, *A. P.* 1 318 631/3, 1 377 538).

$$C_6H_6 \text{ (Benzol)} + 9\,O = \begin{matrix} HC-CO_2H \\ \| \\ HC-CO_2H \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2O$$

Als Nebenprodukt entsteht anscheinend Chinon. Wie aus den Mitteilungen von DOWNS (*Journ. Soc. chem. Ind.* 45 T, 188) hervorgeht, woselbst sowohl ein Laboratoriumsapparat zur Herstellung von Maleinsäure als auch die technische Apparatur beschrieben ist, scheint die Abführung der bei der Reaktion auftretenden Wärme besondere Vorkehrungen zu benötigen. Nach dem *A. P.* 1 515 299 ist der Kontaktapparat durch parallel übereinander und horizontal gelagerte durchlochte Platten in mehrere Abteilungen geteilt. Die Platten tragen eine dünne Schicht des Katalysators und werden auf 400° geheizt. Über den Platten befinden sich Kühlvorrichtungen, die aus Röhren bestehen, in denen Quecksilberdampf zirkuliert, der

die Reaktionswärme aufnimmt (*A. P.* 1 374 720 [1919]). Aus 100 Tl. Benzol sollen auf diese Weise 75 Tl. Maleinsäure erhalten werden.

Als Katalysator dienen Vanadiumoxyd, das auf Bimsstein, Asbest niedergeschlagen ist (*A. P.* 1 515 299), oder rauhe Körner aus Aluminium, auf die *Vd*- oder *Mo*-Oxyde aufgetragen sind (C. R. DOWNS, *E. P.* 153 877 [1920]; THE BARRETT CO., New York, *D. R. P.* 397 080). Im *A. P.* der gleichen Gesellschaft wird 1 Tl. Benzol mit 10–25 Tl. Luft bei 450–550° über einen Katalysator aus 7 Tl. Vanadiumoxyd und 3 Tl. Molybdänoxyd geleitet. Nach dem *E. P.* 228 771 von E. MAXTED und B. E. COKE soll unter Verwendung eines Gemisches von Zinn- und Wismutvanadat die Oxydation schon bei 290° vor sich gehen.

Die Reinigung des rohen Maleinsäureanhydrides bzw. der Säure von Chinon kann mittels wässeriger schwefliger Säure (*A. P.* 1 401 937) oder Lösungsmittel (*A. P.* 1 424 138) oder adsorbierender Stoffe, wie aktiver Kohle oder Silicagels (*E. P.* 272 557 [1927]; *F. P.* 635 619 [1927] der *I. G.*), erfolgen.

Auf die Untersuchungen von YABUTA und SIMOSE (*Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 159) über die Oxydation von Benzol zu Maleinsäure sowie auf das *Schweiz. P.* 127 034 [1927] der *I. G.*, wonach Naphthalin durch Überleiten über drei verschiedene hintereinandergeschaltete Katalysatoren in Maleinsäureanhydrid verwandelt wird, sei hingewiesen.

Verwendung. Maleinsäure soll an Stelle von Weinsäure und Milchsäure in der Seidenfärberei und bei Chromierungsfarbstoffen Verwendung finden (CHARPENTIER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 413 [1921]). Von größerem technischen Interesse dürfte aber die Herstellung von Bernsteinsäure (Bd. **II**, 295) und Äpfelsäure (Bd. **I**, 551) aus Maleinsäure sein. Durch Oxydation von Maleinsäure mit Natriumchlorat und Osmiumtetroxyd als Katalysator (*B.* **46**, 1667 [1913]) wird Mesoweinsäure in einer Ausbeute von 97% d. Th. erhalten (*Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 1412). Auch durch Behandeln mit Chlor in wässeriger Lösung und darauf folgendes Erhitzen der Lösung mit $CaCO_3$ soll Maleinsäure in Weinsäure übergeführt werden (CHEM. FABR. DR. H. STOLZENBERG, *E. P.* 242 590 [1925]). Maleinsäureanhydrid und Wasserdampf, über Silicagel bei 400° geleitet, liefern Acrylsäure (*I. G., D. R. P.* 445 565). Die Herstellung von Kunstharzen aus Maleinsäure und Glycerin ist in den *A. P.* 1 413 144/5, 1 424 137, 1 667 197–1 667 200 beschrieben. Gummiartige Massen nach dem *D. R. P.* 479 965 der *I. G.*, die für die Herstellung von Linoleumklebmassen u. s. w. vorgeschlagen sind, entstehen aus Ricinusöl und Maleinsäure.

F. Ullmann.

Malerfarben sind im Gegensatz zu den graphischen Farben (s. d. Bd. **VI**, 689 ff.) solche unter Anwendung von Bindemitteln zur Verarbeitung gelangende Körperfarben, welche auf die zu bedeckende Fläche nicht durch Aufdrucken, sondern durch Aufstreichen oder ausnahmsweise durch Aufspritzen (Spritzfarben, Bd. **VI**, 73) aufgebracht werden. Soweit sie im Handel malfertig erhältlich sind, versteht man darunter die Mischungen der verschiedenen Farbpulver mit den Bindemitteln, welche in den angeriebene Farben verwendenden Maltechniken üblich sind (Pastell-, Aquarell-, Gouache-, Casein-, Temperafarben; Anstrich- und Künstlerölfarben, Lack- und Emailfarben). Soweit die Anwendung des Bindemittels dem Verbraucher überlassen bleibt (Kalktüncherei, Leim-, Casein-, Wachsfarbenmalerei; Fresko-, Sgraffito- und Mineralmalerei), versteht man unter Malerfarben auch die Farbkörper allein. Zu dieser Unterscheidung zwingt der Umstand, daß der Vulgärbegriff „Farben" die Begriffe „Farbkörper" und „angeriebene Farben" umfaßt, während in anderen Sprachen dafür 2 Wörter zur Verfügung stehen, z. B. pigment und paint.

Das Gebiet der Malerfarben besitzt größeren Umfang als das der graphischen Farben, weil der Kreis der Bindemittel hier auf fette und ätherische Öle nebst Harzen beschränkt ist. Andererseits sind beide bezüglich der Anforderungen an die Farbkörper verschieden. Die Ansprüche an die Haltbarkeit der Arbeiten sind besonders in der Kunstmalerei höher als in den graphischen Gewerben.

A. Farbkörper.

Die Zahl der für Anstrich, Lackiererei und Malerei verwendbaren Farbkörper ist größer als jene der für die graphischen Gewerbe in Betracht kommenden. Der Herkunft nach sind es Erdfarben (Bd. IV, 465) und natürliche Mineralfarben, künstliche Mineralfarben (s. d. unter den betreffenden Metallfarben), organische Farben pflanzlichen und tierischen Ursprungs und Pigmentteerfarben (s. Farblacke, Bd. V, 463). Unterschiede ergeben sich in beiden Techniken dahin, daß für Buntdruck (Dreifarbendruck) hauptsächlich Lasurfarben von größter chromatischer Reinheit in Frage kommen. Deshalb war hier die Anwendung von Farblacken neben Miloriblau nicht zu umgehen, während Erd- sowie deckende Mineralfarben wenig bzw. nur für Einfarbendruck benutzt werden. Dagegen wird besonders in der Kunstmalerei die Verwendung von Farblacken von der Erfüllung weitgehender Anforderungen an Lichtechtheit und andere Echtheitseigenschaften abhängig gemacht, während andererseits hier Deckfarben im weitesten Umfang verwendet werden. Die in alter und neuerer Zeit betriebenen Verfälschungen der Farbstoffe sowie Einführung neuer, nicht zureichend erprobter Farbstoffe führte im Lauf der Zeit einen Zustand herbei, gegen den in fast allen Ländern Europas und in Amerika Stellung genommen wurde. Die Deutsche Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren in München begann im Jahre 1886 ihre Tätigkeit damit, auf diesem Gebiet Normen zu schaffen. Sie hat folgende Bestimmungen über Namengebung erlassen:

1. Stoff- oder Substanzbezeichnungen sind Namen von Farbstoffen u. s. w., die ihre Zusammensetzung unzweifelhaft (Zinksulfidweiß, Chromoxydgrün) oder andeutungsweise (Bleiweiß, Kobaltblau) angeben. Hierunter zählen auch die Vulgärnamen (Zinnober, Mennige, Ultramarin), weil sich mit ihnen im Lauf der Zeit die Kenntnis der Zusammensetzung der betreffenden Farbstoffe verband.

2. Ursprungs- oder Herkunftsbezeichnuugen geben über den Fundort (Kaadenergrün, Sienaerde), jenen der Fabrikation (Schweinfurtergrün) oder des Ortes, von dem aus sie in den Handel gelangen (Angolakopal), Aufschluß. Durch den Gebrauch werden sie zu Qualitätsbezeichnungen.

3. Qualitätsbezeichnungen geben über die Zusammensetzung der Materialien keinen sicheren Aufschluß, bezeichnen aber bestimmte Verwendungsmöglichkeiten derselben (Ölblau, Kalkgrün).

4. Tonbezeichnungen drücken die Ähnlichkeit des Farbtons eines Farbstoffes mit in der Natur vorkommenden farbigen Stoffen u. s. w. aus (Resedagrün, Laubgrün, Türkisblau).

5. Phantasiebezeichnungen geben über Zusammensetzung, Herkunft und Qualität zunächst keinen Aufschluß (geschützte Namen). Sie sind außerordentlich zahlreich. Ihre Wahl ergibt sich aus der Unmöglichkeit, für jeden Farbstoff einen Stoffnamen zu finden, der seine Zusammensetzung bestimmt angibt. Auch Phantasienamen werden durch den Gebrauch zu Qualitätsbezeichnungen.

6. Beinamen oder Synonyma sind die neben der Stoff- oder Qualitätsbezeichnung eingeführten Namen für denselben Farbstoff. Diese Gepflogenheit schuf im Farbenhandel größte Verwirrung. So bestehen neben der Vulgär- (Stoff-) Bezeichnung Kobaltblau die überflüssigen Beinamen Azurblau, Kaiserblau, Königsblau, Kobaltultramarin. Für Pariserblau bestehen die Beinamen Neublau, Sächsischblau, Ölblau, Mineralblau, Erlanger-, Zwickauer-, Braunschweigerblau. Das Schweinfurtergrün hat nach Mierzynsky 50 Beinamen. Hiermit nicht zu verwechseln sind die „Beisorten". Man versteht hierunter besondere Abarten oder Verschnittsorten desselben Farbstoffs, z. B. Schieferweiß, eine Abart des Bleiweiß, Venetianerweiß, Holländerweiß, Verschnittsorten von Bleiweiß.

7. Falsche Stoffbezeichnungen sind Namen, welche eine andere Zusammensetzung eines Materials vortauschen, als es besitzt (gelbes Ultramarin für Barytgelb, grüner Zinnober für Zinkgelbgrün, Kobaltultramarin für Kobaltblau) Die Abschaffung der Beinamen und falschen Stoffbezeichnungen soll derart in die Wege geleitet werden, daß sie im deutschen Farbenbuch neben den Stoff- oder Qualitätsbezeichnungen in Klammer aufgeführt werden.

8. Ersatzmittel (Surrogate) sind Materialien, welche bei anderer chemischer Zusammensetzung annähernd dieselben Verwendungseigenschaften haben sollen wie die zu ersetzenden, bzw. gewisse Mängel dieser nicht besitzen. Da kein Ersatzmittel alle Eigenschaften des zu ersetzenden haben kann, wurde zwischen den deutschen Fabrikanten- und Konsumentengruppen vereinbart, daß Farbnamen, deren Bestandteile als farbgebende Stoffe in den angebotenen Fabrikaten nicht enthalten sind, zur Bezeichnung von Ersatzstoffen nicht benutzt werden dürfen oder das Wort „Ersatz" beim alten Farbnamen tragen müssen. Die Festlegungen über die künftige Namengebung der Malmaterialien wurden von der Vereinigung Deutscher Farben- und Malmittel-Interessenten und der Farbenbuchkommission am 2. September 1907 in Hannover in folgendem Satz zusammengefaßt:

„Es steht auf Grund der Sach- und Rechtslage fest, daß die herkömmlichen und verkehrsüblichen, zweifellos eine bestimmte Substanz bezeichnenden Namen der Farben- und Malmaterialien unter keinen Umständen für andere Farbstoffe, Ersatzmittel bzw. als Phantasie- oder Qualitätsbezeichnungen verwendet werden dürfen."

Hiermit ist die Beschränkung der Farbnamen auf Stoff- und Qualitätsbezeichnungen sowie die Abschaffung der Phantasiebezeichnungen, Beinamen und falschen Stoffbezeichnungen in die Wege

geleitet. Erstrebenswert ist, alle neuen Materialnamen, die aus besonderen Gründen keine Stoffbezeichnungen sein können, auf dem Wege der Erfahrung und des Unterrichts so bald als möglich zu Qualitäts- und Stoffbezeichnungen werden zu lassen.

Zur weiteren Sicherung der Grundlagen des Handels und der Verwendung der Malmaterialien wurden die Reinheits- und Echtheitsbegriffe umgrenzt:

Weder natürliche noch künstliche Farbstoffe sind in dem Sinne „rein", daß sie außer den den Farbton liefernden Bestandteilen keinerlei fremde Stoffe enthalten. Die natürlichen enthalten natürliche, die künstlichen durch die Fabrikation bedingte Nebenbestandteile oder Verunreinigungen. Technisch rein ist ein fabrikatorisch hergestellter Farbstoff, der ein chemisches Individuum (Zinnober, Cadmiumgelb u. dgl.) ist, dann, wenn er neben den farbgebenden Bestandteilen keine unzulässigen Mengen fremder Stoffe enthält. Zur Sicherung der technischen Reinheit ist vom VERBAND DEUTSCHER FARBENFABRIKANTEN vorgeschlagen, bei Bestellung der Ware die Reinheit durch Zusatz des Kennwortes „rein" zum Namen der bestellten Ware zu fordern. Hingegen nahmen die Farbenbuchkommissionen von Hannover 1907 und von Berlin 1912 in ihrem zweiten Leitsatz folgende Stellung ein: „Es steht ferner fest, daß solche Sach- oder Substanzbezeichnungen tragende Farbstoffe und Malmaterialien als rein und echt zu betrachten sind, wenn nicht klar und bestimmt angegeben wird, daß sie gemischt, verschnitten oder geschönt sind." Hiernach hat also der Farbname ohne Zusatz die technische Reinheit zu garantieren. Dieser zwischen den Konsumenten und Fabrikanten vorhandene Unterschied der Auffassungen ist gegenwärtig noch nicht abgeglichen. Da die Begriffe „technische" und „chemische" Reinheit vielfach verwechselt wurden, stellte die Kommission den Satz auf, daß von den künstlich hergestellten Farbstoffen chemische Reinheit nicht zu verlangen ist. Naturecht (richtig: naturrein) sind natürliche Farbstoffe (Erdfarben), wenn sie so, wie sie in der Natur vorkommen, geliefert werden und nur solchen Aufbereitungsarbeiten unterworfen wurden, durch welche keine fremden Stoffe hinzutraten. Fälschung liegt vor, wenn die Zusammensetzung des Materials nicht der durch den Stoffnamen festgelegten entspricht. Verfälschung ist vorgenommen, wenn das Material neben den durch den Stoffnamen gekennzeichneten Bestandteilen noch absichtlich zugesetzte, fremde, keinen maltechnischen Effekt bewirkende Stoffe enthält (Verdünnen, Strecken der Farbstoffe). Schönungen sind Zusätze fremder anorganischer oder organischer Farbstoffe zu natürlichen oder künstlichen zum Zweck der Verbesserung ihrer Farbtöne. Sie kommen gegenwärtig kaum mehr vor, weil es jetzt eine genügende Anzahl künstlicher organischer Farbstoffe gibt, die den Anforderungen der Anstreichtechnik und Lackiererei weitgehend entsprechen. In der Kunstmalerei wird heutzutage nur eine geringe Anzahl erprobter künstlicher organischer Farben verwendet.

Einteilung. Nach den Gesichtspunkten der Zusammensetzung teilt man die Farbkörper ein in:

1. Grundfarben, d. h. solche natürliche oder künstliche, naturreine oder technisch reine bunte Farbkörper, deren Farbtöne nicht durch mechanisches Mischen zweier oder mehrerer Farbkörper erzielbar sind. — 2. Mischfarben sind Farbkörper, die durch mechanisches Vermischen gleicher oder verschiedener Mengen zweier oder mehrerer bunter Grundfarben erhalten werden. — 3. Verschnittfarben sind mechanische Gemenge naturechter oder technisch reiner Grund- oder Mischfarben mit verdünnenden, nicht bunten Zusätzen (Spat, Kreide, Gips u. s. w.), durch die man das Material verbilligt oder einen lasierenden Farbkörper auf Deckfähigkeit stellt.

Bezüglich dieser Farbgruppen traf die Kommission in Hannover folgende Bestimmung: „Es erscheint im Interesse aller beteiligten Kreise der Produktion, des Handels und der Konsumtion geboten, zwecks Einführung einer einheitlichen, allgemein bekannten und praktisch verwendbaren Nomenklatur alle Mischfarben mit (*M*), alle Verschnittfarben mit (*V*) und alle geschönten Farben mit (*S*) zu bezeichnen." Näheres über die 3 Leitsätze der deutschen Farbenbuchkommission: A. EIBNER, Der Reinheitsbegriff bei Malmaterialien und das deutsche Farbenbuch. *Farben-Ztg.* **15**, Nr. 35 [1910]).

4. Träger (Substratfarben) sind solche natürliche (Erdfarben) oder künstliche Farbkörper, bei deren Entstehung oder Herstellung ein weißer Füllstoff (Ton bei Erdfarben, Tonerdehydrat bei Farblacken, Spat u. a.) vorhanden ist oder angewendet werden muß, um die verlangte Nuance oder sonstige maltechnische Qualität (Verteilbarkeit, Deckfähigkeit u. s. w.) herzustellen. Natürliche Substratfarben sind alle Farberden, die Eisenoxydhydrat oder Manganoxyde als färbendes Prinzip und Ton als Unterlage enthalten, also die Gelb- und Rotocker, Umbraerden, Grünerden u. a. Künstliche Substratfarben sind: Cadmiumgelb-citron, Chromgelb-citron mit Cadmiumoxalat oder -Carbonat bzw. Bleisulfat als Unterlage (Substrat); ferner die Cadmiumrote (A. EIBNER, Über Cadmiumgelb u. s. w., *Farben-Ztg.* **13**, 1511 [1908], A. EIBNER, Neue Cadmiumfarben: *Farben-Ztg.* **32**, 2308), die Neapelgelbe, Kobaltgrüne, Ultramarine (*Lunge-Berl* 4; Abschnitt: Anorganische Farbstoffe). Hierzu zählen im weiteren Sinn auch die echten organischen Farblacke wie Krapplack und die Pigmentteerfarblacke.

Echtheitsbegriffe. Echt im eigentlichen oder chemischen Sinn ist ein Farbstoff, wenn er die gemäß seinem Namen vorauszusetzende chemische Zusammensetzung besitzt und keine fremden Stoffe enthält. Der Begriff Echtheit im technischen Sinn ist gleichbedeutend mit „Beständigkeit" und daher vieldeutig. Malerfarbstoffe sollen sein: *a)* lichtecht; *b)* luftecht; *c)* wasserecht; *d)* in gewissem Grade säureecht; *e)* kalkecht; *f)* ölecht im physikalischen und chemischen Sinn. Diesen Forderungen schließt sich jene der „Verträglichkeit" in Mischung mit anderen Farbkörpern an.

a) Lichtechtheit. Von einer Sammlung von Stoffen, die aus allen 3 Naturreichen stammt, wie die Malerfarbenskala, kann gleiche Lichtechtheit der einzelnen Vertreter nicht verlangt werden. Sie könnte annähernd nur dann erzielt werden, wenn man außer den absolut lichtbeständigen Erd- und einigen Mineralfarben alle organischen ausschließen würde. Damit würden fast alle Lasurfarben wegfallen. Es kann sich also nur darum handeln, von den bisher vorhandenen Farbkörpern die lichtunechtesten auszuschließen und neu aufzunehmende gemäß den in den einzelnen Maltechniken zu stellenden Forderungen zu prüfen. Prinzipielle Unterschiede zwischen der Lichtechtheit der künstlichen anorganischen und organischen Farbkörper sind nicht feststellbar. Es gibt sehr lichtunechte anorganische Malerfarben, wie viele Sorten der Chromgelbe, besonders der hellsten, dann der bisherigen auf nassem Wege hergestellten Zinnober; andererseits verhältnismäßig sehr lichtechte organische Farbkörper, wie die purpurinfreien, hochroten Krapplacke und reinen Alizarinlacke. Diese werden an Lichtechtheit weit übertroffen von einigen neuesten Pigmentteerfarben der Anthrachinonreihe, wie Helioechtrosa, Helioechtblauen, dem Indanthrenblau und den Indanthrengelben, Thioindigos, blauen und violetten Cibafarbstoffen, Algolfarben u. a., die im Vollton, also ohne Verdünnung mit Weiß, die 3- und mehrfache Lichtechtheit des hochroten Krapplacks erreichen. Andererseits sind die meisten alten organischen Malerfarben, wie Gelblacke (Stil de grain), Grünlacke (Saftgrün), Gummigutt und Carmin, derart lichtunecht, daß ihre Entfernung erfolgt ist. Der alten Anschauung, daß natürliche organische Farbstoffe ausnahmslos lichtechter seien als die entsprechenden künstlich hergestellten, ist also entgegenzutreten. Alizarinlack ist ebenso lichtecht wie purpurinfreier Wurzelkrapplack; synthetischer Indigo lichtechter als Pflanzenindigo, weil reiner als dieser. Alle blauen Indigos sind weit lichtunechter als die roten indigoiden Farbstoffe (Bd. **VI**, 247) (Über das Verhalten dieser als Ölfarben vgl. unter Ölunechtheit.)

Forschungen über die Ursachen der Lichtwirkungen auf Farbstoffe und im besonderen auf Malerfarben gehören der neueren Zeit an (vgl. K. GEBHARDT, Über die Einwirkung des Lichtes auf Farben. Marburg 1908; Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen. *Journ. prakt. Chem.* [2] **84**, 561 [1911] u. a. a. O. A. EIBNER: Über technische Prüfungsmethoden von Malerfarbstoffen und die Verwendung der neuen Pigmentteerfarben in der Kunstmalerei, *Farben Ztg.* **16**, 1390 [1911]). Die Wirkungen des Lichtes auf Malerfarben äußern sich entweder im Verbleichen, wie bei den meisten Textilfarben, oder, u. zw. häufiger, in Verdunkelung unter Änderung des Tones. Bei Malerfarben unterscheidet man physikalische und chemische Lichtwirkungen und Übergänge ersterer in letztere. Physikalischer Art sind das Vergilben des Skarletrotes (Jodquecksilbers) und das Schwarzwerden der Zinnober. Diese Lichtwirkungen beruhen auf Änderung der Lichtabsorption dieser Stoffe infolge jener der Krystallform und des spezifischen Volumens. Diese Lichtwirkung auf dimorphe Stoffe kann umkehrbar (reversibel) oder nicht umkehrbar, dauernd (irreversibel) sein (vgl. A. EIBNER, Über Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe; Erhöhung der Lichtechtheit der auf nassem Wege dargestellten Zinnober. *Chem.-Ztg.* **1913**, 137, 178, 195; **1917**, 385, 402, 423, 447, 482, 510; **1918**, 469). Bei den Zinnobern beginnt die Lichtwirkung ebenso wie die Wärmewirkung reversibel, um bei der Umwandlungstemperatur irreversibel zu werden. Über die Enantiotropie des Quecksilbersulfids und Versuche, sie in Monotropie zu verwandeln, s. *Chem.-Ztg.* **1917**, 385 ff. Es wurden Wege gefunden, um die Lichtechtheit der auf nassem Wege hergestellten Zinnober weit über jene der natürlichen zu erhöhen. Chemische Lichtwirkung bildet auch bei Malerfarben die Mehrzahl der Fälle. Sie beruhen teils auf Oxydation, wie bei Bleiglätte, Schwefelblei, Cadmiumgelb, Kobaltgelb, teils auf Reduktion, wie bei Jodquecksilber, Jodsilber, den Chromgelben und Cyaneisenfarben. Diese chemischen Lichtwirkungen werden beim Belichten von Mischungen dieser Stoffe mit dem als Beschleuniger wirkenden Zinkweiß beobachtet (*Chem.-Ztg.* **1911**, 753, 774, 786). Bei Anwesenheit solcher Überträger oder Beschleuniger können physikalische Lichtwirkungen in chemische übergehen. Mischungen von Jodquecksilber mit Zinkweiß werden nicht gelb, sondern violettgrau infolge Reduktion; Zinnobermischungen mit Zinkweiß vergrauen anfangs und verblassen später infolge Oxydation. Über den Einfluß des Sauerstoffs und Wassers der Luft als Beschleuniger der chemischen Lichtwirkung und den Einfluß der Glasbedeckung auf den Grad derselben vgl. A. EIBNER, Technische Prüfungsmethoden von Malerfarbstoffen, l. c.

b) Luftechtheit oder Wetterechtheit ist die relative Widerstandsfähigkeit der Malerfarben und ihrer Anstriche gegen die Einflüsse der Atmosphärilien, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlensäure, schweflige Säure u. dgl. (vgl. unter Säureechtheit).

c) Kalkechtheit. Gelöschter Kalk als Farbenbindemittel der Kalktüncherei und Freskomalerei scheidet als chemisch wirkender Stoff die Malerfarben in 2 Reihen; jene der kalkunechten und der kalkechten. Letztere sind solche, welche chemische Indifferenz gegen gelöschten kieselsäurearmen Kalk zeigen, die sich im Stehenbleiben der Töne in diesem äußert. Kalkunechte Malerfarben sind: Bleiweiß, alle gelben Chromfarben, Pariserblau und Mischfarben aus beiden letzteren; alle grünen Kupferfarben, welche Essigsäure oder Arsenik enthalten. Diesen schließt sich eine Gruppe mineralischer Farbkörper an, die zwar durch gelöschten Kalk nicht chemisch verändert werden, aber nicht licht-

und wetterfest genug sind, um in einer Technik, die auch nach dieser Richtung besondere Anforderungen stellt, verwendbar zu sein. Hierzu zählen die Zinnober und die Cadmiumgelbe. Nicht alle Ultramarine sind kalkecht. In die dritte Gruppe der kalkunechten, weil wetterunechten Farben gehören alle organischen Farbstoffe. Auch diese Gruppe ist daher von der Verwendung in der Freskomalerei ausgeschlossen. Inwieweit die neuesten „Kalkfarben" aus der Reihe der Teerfarbenlacke (Kalkgrüne, Kalkgelbe, Kalkrote) als Kalkfarben verwendbar sind, richtet sich nach den Ansprüchen und dem Anbringungsort. Für Innenarbeit können die haltbarsten davon angewendet werden. Interessant sind besonders die Grünerde- und Grautonlacke des Säuregrüns (Kalkgrüne), deren beste auf Grünerde gefällte Sorten nicht nur im Gegensatz zum unverlackten Farbstoff im Kalk stehen, sondern sogar 4jährige Belichtung im direkten Sonnenlicht aushielten, ohne den Ton nennenswert zu ändern. Gemäß dieser Sachlage ist es zweckmäßiger, die Einteilung der Malerfarben nach dem Gesichtspunkt zu treffen, ob sie nur in der Fresko- und Mineralmalerei oder auch in der Kalktüncherei in Außenanwendung tauglich sind oder nur in Innenanwendung. Für die beiden ersten Techniken sind nur die im chemischen Sinn kalkechten und außerdem wetterechten, für letztere auch die zwar chemisch kalkechten, aber nicht ganz wetterechten wenigstens für Innenarbeit verwendbar.

Im Fresko und in der Mineralmalerei sind anwendbar: Von den natürlichen Mineralfarben die Gelb- und Rotocker, Puzzolanerden, Sienaerden, Umbren, Rehbraune, Grünerden natürlich und gebrannt, Bein-Mineralschwarze, Graphit. Von den künstlichen Mineralfarben: Kalkhydrat, Zinkweiß, Neapelgelb, die Eisenoxydfarben, Englischrot, Venetianischrot, Pompejanischrot, Indischrot, Caput mortuum, ferner Morellensalz, Hausrot u. s. w., Chromgelb (bedingt), Kobaltblau, Cölnblau, Ultramarin (bedingt), Kobaltviolett ausschließlich des Kobaltviolett hell (Arseniat), Chromoxydgrün lasierend und deckend, Permanentgrüne, Kobaltgrüne und die künstlichen Schwarzfarben.

d) Säureechtheit. Diese bezieht sich bei Malerfarben nur auf das Verhalten gegen schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Erstere ist vor allem dem harten Kalksinter der Freskomalereien und Kalktünchen sehr gefährlich, da sie ihn in den weicheren Gips verwandelt. Dadurch wird die Bindung der Wandmalereien gelockert und das Abfallen der Farben verursacht. Die geringe Haltbarkeit von Wandmalereien in größeren Städten ist großenteils auf die Einwirkung der schwefligen Säure zurückzuführen. Demgegenüber fällt weniger ins Gewicht, daß bunte Farben wie die Ultramarine unter der Wirkung der schwefligen Säure in verschiedenen Graden vergrauen bis ausbleichen. Sie kann auch den Chromgelben als Ölfarben schaden, doch tritt diese Wirkung naturgemäß gegenüber jener auf im Freien befindliche Wandmalereien zurück. Schwefelwasserstoff wird allen Bleifarben schädlich. Am stärksten beobachtet man die Schwärzung von mit Bleiweiß aufgehöhten Lichtern auf alten Zeichnungen, Aquarell- und Gouachemalereien. Bei nassen Ölbildern kann Bräunung auftreten. Trockene sind gegen diese gelegentliche Schädigung weitgehend geschützt.

e) Wasserechtheit wird von allen in Wasserfarbentechniken verwendeten Farben verlangt, soweit es sich nicht um einfarbige Tünchen, sondern um Übereinanderlegung verschiedener Farblagen handelt. Ist der Farbstoff der Unterlage wasserunecht, d. h. teilweise wasserlöslich, so kann die gefärbte Lösung durch Diffusion in die darübergesetzte Farbenschicht diffundieren und diese in unerwünschter Weise anfärben. Derartige Farben sind also in der Stuben- und Dekorationsmalerei, in Kalk-, Leim- und Caseinfarben auszuschließen. Im wesentlichen handelte es sich früher um die mit wasserlöslichen Teerfarbstoffen geschönten Erdfarben. Heutzutage sind diese in Malerfarben so gut wie verschwunden. Es gibt jedoch noch einige nicht ganz wasserechte Kalk- und Dekorationsfarben aus der Reihe der Teerfarblacke. Die Prüfung erfolgt durch die Auslaufprobe, indem man den zu prüfenden Farbkörper mit Wasser anteigt und davon auf weißes Fließpapier oder einen unglasierten Tonscherben gibt. Bildet sich außerhalb des Randes des Farbfleckes nach einiger Zeit eine gefärbte Auslaufzone, so ist der Farbkörper wasserunecht. Manche können durch Auslaugen wasserecht gemacht werden. Auch in der Aquarellmalerei und Gouache dürfen keine wasserunechten Farben verwendet werden. In ersterer weniger zur Vermeidung der Anfärbung der oberen Schichten, weil hier die Farblagen derart dünn sind, daß ohnehin nur Tonmischung durch Subtraktion auftreten kann und beim Fehlen von Deckweiß Störungen nicht eintreten. Hier handelt es sich vielmehr um Vermeidung der Anfärbung der Papierfaser durch einen wasserunechten Farbstoff, weil andernfalls das Verwaschen unmöglich gemacht und dabei außerdem die hellere Umgebung angefärbt wird. Unter den älteren Aquarellfarben ist das Indischgelb nicht ganz wasserecht. Es ist jetzt in Deutschland nicht mehr erhältlich. Außerdem enthalten einige Sorten von Preußischblau lösliches Berlinerblau und sind dann beträchtlich wasserunecht. Derartige Farben prüft man, indem man auf gutes Leinenaquarellpapier Aufstriche macht und diese nach dem Trocknen mit dem Pinsel verwäscht. Wird dabei das Papier an der Umgrenzung des Fleckes dauernd angefärbt, so ist diese Farbe zu meiden. Beim Malen mit Gouachefarben können infolge der dickeren Farbenaufträge und der Verwendung von Deckweiß bei Anwendung wasserunechter Farben ähnliche Schäden eintreten wie in der Dekorationsmalerei. Die meisten Pigmentteerfarben werden jetzt in wasserechter Form geliefert.

f) Ölechtheit ist die der Wasserechtheit analoge Forderung für alle Ölfarben, deren Anwendung über die des einfarbigen Anstriches hinausgeht. Hierunter fallen neben dem Buntdruck die Lackiererarbeiten und die Dekorations- und Tafelmalerei in Öl- und Ölharzfarben. Es wird vielfach noch angenommen, daß ölunechte Malerfarbstoffe erst mit dem Auftreten der Pigmentteerfarben (Farblacke) in Anwendung kamen. Namen wie Asphalt, Rußbraun, Bister, Kölner Umbra, Mumie, Indigo zeigen, daß die Künsterpalette von jeher ölunechte Farbstoffe enthielt. Von diesen wurde der Asphalt, der ölunechteste, trotzdem in die Normalfarbenskale eingereiht (A. MUNKERT, Die Normalfarben, Stuttgart 1904). Jetzt ist diese Farbe ausgeschieden. Vereinzelte Literaturstellen deuteten darauf hin, daß noch andere alte Malerfarben ölunecht sein könnten. Eine derartige Vermutung wurde von JAC. MARIS hinsichtlich des starken Brauntons REMBRANDTscher Bilder ausgesprochen (Münch. Kunsttechn. Bl. III, Nr. 2, S. 6; O. BAKENHUS, ebenda II, 91, Nr. 5, S. 17). Durch eingehende Untersuchungen wurde ermittelt, daß von den anorganischen Malerfarben neben Eisenfarben besonders die gebrannten

Umbren stark ölunecht sind (A. EIBNER, Der Echtheitsbegriff bei Malerfarbstoffen; Ölunechte mineralische Farbstoffe, *Farben Ztg.* 27, Nr. 20ff. und Techn. Mitt. f. Malerei 24, Nr. 22 und 23). Diese Ölunechtheit ist eine Folge der Verseifbarkeit von Eisen- und Manganfarben durch fette Öle unter Bildung gefärbter, in fetten und ätherischen Ölen löslicher Seifen. Diese Lösungen dringen aus den tieferen Farblagen in die darübergesetzten. Sind diese heller, so wird die Anfärbung sichtbar. Es ergab sich, daß die Ölunechtheit zahlreicher Sorten gebrannter Umbra bei Anwesenheit von sauren Harzen groß genug wird, um den Braunton REMBRANDTscher Bilder verursacht zu haben. Unter diese Art von Ölunechtheit fällt auch die angebliche Verseifbarkeit fetter Öle durch Bleiweiß und Zinkweiß. Da die betreffenden gebleiten und gezinkten Öle farblos und, soweit bei den gebleiten bekannt, schwer löslich sind, tritt hier die Ölunechtheit nicht im Sinne des Durchschlagens auf. Bekannt ist ferner die Ölunechtheit von Kupferfarben; doch werden diese jetzt kaum mehr verwendet. Durchschlagen tritt besonders leicht bei allen bunten organischen Farbstoffen auf, die in fetten Ölen im physikalischen Sinne teilweise löslich sind. Von den alten zählte hierzu der Asphalt und der blaue Indigo. Stärker ölunecht in diesem Sinn ist der blaurote Thioindigo oder Küpenrot (vg. TAUBER, *Chem.-Ztg.* **1908**, 1032; **1909**, 417). Die Einführung von Pigmentteerfarben in die Ölfarbentechnik hat also die Erscheinung des Durchschlagens, Blutens oder Beizens von Ölfarben nicht veranlaßt, sondern fortgesetzt. Von den neuesten derartigen Farbstoffen sind nur mehr einige Rot und Gelb schwach ölunecht. Sind derartige Farbstoffe nicht nur in fetten, sondern auch in ätherischen Ölen löslich, so ist ihre Ölunechtheit in der Anwendung als Druck- und Anstrichfarben umso bedenklicher. Bei Asphalt, Rußbraun, Bister, Kölner Umbra, Kasselerbraun und den Indigofarbstoffen trifft dies zu.

Die Ermittlung dieser Art von Ölunechtheit erfolgt in ähnlicher Art wie die der Wasserunechtheit durch die Auslaufprobe. Man digeriert den zu prüfenden Farbstoff bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 70° mit einem Gemenge von $^2/_3$ Leinöl und $^1/_3$ Terpentinöl, bringt von der Flüssigkeit, ohne absitzen zu lassen, auf Filtrierpapier und beobachtet die Färbung der Auslaufzone. Ist sie breit und stark gefärbt, so ist das Durchschlagen zu erwarten. Ist sie schmal und schwach gefärbt, so kann es ausbleiben, obwohl der Farbstoff ölunecht ist. In diesen Fällen gibt die Überstrichprobe Entscheidung. Man streicht den Farbstoff fett in Öl abgerieben auf nicht saugende Unterlage und bringt auf diesen Anstrich, sobald er gerade klebefrei trocken geworden ist, magere Zinkweißölfarbe in Flecken oder Streifen auf. Durch Wiedererweichen der Farbe der Unterlage zieht sich dann deren Öl in den Überstrich und färbt diesen an, wenn der bunte Farbstoff durchschlagend ist.

Eine andere Art von Ölunechtheit, welche allerdings mit der Öllöslichkeit der betreffenden Farbstoffe zusammenhängt, wurde zuerst von TAUBER beobachtet (l. c.). Hiernach zeigen Indigo und einige Thioindigofarbstoffe als Ölfarben in starken Verdünnungen mit Weiß die Eigentümlichkeit, im Licht in kürzester Zeit auszublassen (vgl. A. EIBNER, Indigoide Farbstoffe in der Verwendung als Ölfarben. *Chem.-Ztg.* **1909**, 229, 243, 254). Bei Küpenrot findet das Verblassen sogar über Nacht statt. Ähnlich verhält sich Cibascharlach, während Thioindigoscharlach nicht ausbleicht. Da ermittelt wurde, daß Harze als Bindemittel für Ausmischungen dieser Indigoiden in keiner Weise schädlich sind, ergibt sich, daß es sich hier um zerstörenden Einfluß des fetten Öles auf Farbstoffe handelt, wobei das Licht den Beschleuniger bildet. Derartige Wirkungen fetter Öle auf Malerfarbstoffe waren früher unbekannt; man betrachtete erstere daher ausnahmslos als Schutzmittel letzterer. Während diese Thioindigos als Aquarellfarben von außerordentlicher Lichtechtheit sind, sind sie infolge des erwähnten Verhaltens gegen fette Öle als Ölfarben nicht verwendbar.

g) Verträglichkeit in Mischung mit anderen Farbstoffen. Eine an Malerfarbstoffe zu stellende Hauptanforderung ist die Verträglichkeit in Mischung miteinander. Man versteht darunter 1. das Ausbleiben chemischer Wechselzersetzung zweier Farbstoffe, wenn sie miteinander gemischt werden; 2. die chemische Unveränderlichkeit von Farbstoffen durch katalytische Wirkung anderer, ev. unter Mitwirkung von Bindemitteln und im Licht. Bei der außerordentlichen Verschiedenheit besonders der anorganischen Farbstoffe und ihrer nicht seltenen chemischen Aktionsfähigkeit ist diese Forderung nicht unbedingt erfüllbar. Daher sind auch schon im Mittelalter die schlimmsten Fälle von Wechselzersetzungen solcher Farbstoffe bekannt gewesen; so jene des Grünspans mit Auripigment und Realgar. Trotzdem begann man erst vor einigen Jahrzehnten dieses Gebiet systematisch zu bearbeiten. In den Achtzigerjahren des vorigen Jahrhunderts gaben SCHMINCKE & Co., Düsseldorf, eine Tabelle der unverträglichen Farbenmischungen heraus (Techn. Mitt. f. Malerei V, Nr. 44 und 45), später die Firma VEREINIGTE FARBEN- UND LACKFABRIKEN, München. Der bekannteste Fall erwähnter Art ist die rasch eintretende Wechselzersetzung von Cadmiumgelb mit den Kupfergrünen, besonders mit Schweinfurtergrün, die in raschem Verlauf zur Entstehung von Schwefelkupfer führt. Diese Reaktion wird durch Ölbindemittel nicht aufgehalten. Sie ist eine rein chemische Wechselzersetzung. Lichtwirkungen treten hier nicht verursachend auf. Andere dagegen werden durch Licht eingeleitet und fortgesetzt. Hierher gehören die langsam verlaufenden Wechselzersetzungen zwischen schwefelhaltigen Farbstoffen und Bleifarben, wie zwischen Zinnobern, den Cadmiumgelben, Ultramarinen, Lithoponen einerseits und Bleiweiß andererseits. Diese treten aber nur bei Vorhandensein eines Beschleunigers, wie Schwefel als technische Verunreinigung der Zinnober und Bleizucker als solche des Bleiweiß, verhältnismäßig rasch ein. Diese Veränderungen finden nicht wie die des Cadmiumgelbs mit Schweinfurtergrün oder des Zinkgelbs mit Bleiweiß durch die ganze Masse hindurch statt, sondern nur an der belichteten Seite der Mischung.

Die Prüfung auf Wechselzersetzung zweier Farbstoffe wird ausgeführt, indem gleiche Raumteile der trockenen Pulver, mit destilliertem Wasser angeteigt, im Proberohr erhitzt werden. In allen Fällen, in welchen 2 Farbstoffe an sich oder infolge Vorhandenseins beschleunigender technischer Verunreinigungen miteinander reagieren, tritt nach kürzerem oder längerem Kochen Verfärbung ein. Gemische, welche diese Probe bestehen, stellt man in verschlossenen Glasgefäßen an das Licht (Näheres A. EIBNER, Malmaterialienkunde, Berlin 1909, Kap. 9, 176ff.).

Zu den in Mischung unvertraglichen Malerfarben zählt das Zinkweiß (*Chem.-Ztg.* **1911**, 753, 774, 786), das in Mischung mit Pariserblau, Chromgelb, Cadmiumgelb, Skarletrot, Bleiglätte, Bleibraun, Zinnober, Kobaltgelb und den meisten organischen Farbstoffen einschließlich der Pigmentteerfarbstoffe (Farblacke) deren Lichtechtheit in zum Teil außerordentlich starkem Grade verringert. Es handelt sich hier um eine unter Lichtwirkung zustande kommende Unverträglichkeit des Zinkweiß. Keine andere weiße Malerfarbe zeigt sie in auch nur annäherndem Grade. Das Zinkweiß wirkt hier als Beschleuniger derjenigen Lichtreaktion, welcher der betreffende Farbkörper auch ohne dessen Anwesenheit in längerer Zeit unterliegt. Erdfarben und einige andere lichtechte Mineralfarben wie die Chromoxyde werden von dieser Wirkung des Zinkweiß nicht betroffen. Praktisch wichtig ist diese Entdeckung für die Aquarellmalerei, da beobachtet wurde, daß die zerstörende Wirkung des Zinkweiß unter Glas wegen der Verdichtung von Wasserdampf zwischen Bildoberfläche und Glastafel am stärksten ist. Man sucht daher das Zinkweiß durch andere weiße Farbkörper zu ersetzen oder an ihm Veränderungen vorzunehmen, welche seine Wirkung auf bunte Farben beseitigen sollen (TAUBER, *Farben Ztg.* **19**, 475). Neueste Literatur über die Wirkung des Zinkweiß auf bunte Farben im Lichte: GUST. ARNOLD, *Farben Ztg.* **1928**, 269; A. EIBNER, ebenda **34**, H. 9 [1929]

Normalfarben. Die erwähnten Feststellungen der GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG RATIONELLER MALVERFAHREN über Namengebung, Echtheit und Reinheit der Malerfarben bildeten die Grundlage für Aufstellung einer Liste hauptsächlich anorganischer, stoffechter, naturreiner bzw. technisch reiner, trockener Grundfarben, der sog. Normalfarbenskala vom Jahre 1886, deren einzelnen Typen normale Verwendungseigenschaften zugeschrieben wurden. Dieser Begriff Normalfarben bezieht sich also nur auf die Stoffechtheit und nicht wie bei den Normalfarben der Farbendrucktechnik auf optisch normale Farbentöne (Bd. **VI**, 72). Diese Normalmalerfarbenskala entstand aus einer von A. W. KEIM früher aufgestellten Liste normaler Farben für Wandmalerei. Sie enthält folgende Farbkörper[1]: Kremserweiß, Zinkweiß*, Neapelgelb hell, dunkel*, Cadmiumgelb hell, dunkel, orange, Hellocker*, Goldocker hell, dunkel*, Sienaerde, Pozzuolanerde*, Hellocker gebr.*, Goldocker gebr.*, Englischrot hell, dunkel*, Bergzinnober, Chines. Zinnober, Patentzinnober, Krapplack rosa, Krapplack dunkel, violett, Dunkelocker nat., gebr.*, Grünerde böhm. gebr., Sienaerde gebr.*, Caput mort.*, Umbra cypr. nat., gebr.*. Asphalt, Mumiin, Kobaltblau*, Ultramarin hell, dunkel*, Pariserblau, Chromoxydgrün feurig*, Chromoxydgrün stumpf*, Kobaltgrün hell, dunkel*, Grünerde böhm.*, Veroneser Grünerde*, Elfenbeinschwarz*, Rebenschwarz*. Hierzu trat später noch Indischgelb. Nach dem zweiten Leitsatz der Farbenbuchkommission hat die Lieferung dieser Farben auf Bestellung nach dem Farbnamen und ohne den erläuternden Zusatz „rein" in natur- bzw. technisch reinem Zustande zu erfolgen. Hierbei wurde von der Annahme ausgegangen, daß der Zustand der technischen Reinheit bei allen aufgeführten künstlich hergestellten Farben ausnahmslos den Zustand normaler Verwendungsfähigkeit verburge. Inzwischen angestellte Untersuchungen ergaben, daß dies nicht der Fall ist. Ehe die Bestimmungen des zweiten Leitsatzes praktisch durchführbar sind, müssen daher die Forderungen über technische Reinheit dieser Farben enger gestellt werden. Es ergab sich, daß Kremserweiß Bleizucker enthält, der das Vergilben des Ölbleiweiß fördert und in Mischung mit Schwefelfarben Wechselumsetzung verursachen kann. Kremserweiß (Bleiweiß) ist daher bleizuckerfrei zu liefern. Von den Cadmiumgelben sind nur jene Normalfarben bezüglich Lichtechtheit, welche technisch reines Schwefelcadmium sind. Braune Ocker, Eisenrot sind oft leicht, Umbren stark ölunecht. Daher sind nur solche Sorten dieser Farbkörper Normalfarben, welche ölecht sind, oder deren Ölunechtheit beseitigt ist. Künstliche Zinnober und Chromoxydgrün stumpf enthalten häufig freien Schwefel, der mit Bleifarben schädliche Wirkungen äußern kann. Sie sind daher schwefelfrei zu verlangen. Helle Wurzelkrapplacke enthalten häufig Purpurinlack, der die Lichtechtheit beeinträchtigt. Sie sind also purpurinfrei zu liefern. Euxanthonhaltiges Indischgelb ist beschränkt lichtecht. Dieser natürliche Bestandteil muß also entfernt sein, wenn diese Farbe als Normalfarbe gelten soll. Chromoxydgrün feurig enthält freie Borsäure und Chromborat, Chromtetroxyd und -sesquioxyd als technische Verunreinigungen, welche die Lasurfähigkeit beeinträchtigen (A. EIBNER und O. HUE, Über Guignetgrün, *Farben Ztg.* **15**, Nr. 45 ff.). Bei diesen Farbstoffen garantiert also z. Z. der Farbstoffname allein nicht die Beschaffenheit als Normalfarbe. Hat die Fabrikation auch diesen Anforderungen entsprochen, so sind doch noch nicht alle Farbkörper dieser Liste wirkliche Normalfarben. So ist das Zinkweiß, wie erwähnt, wegen seiner störenden Wirkung auf nicht absolut lichtechte Farben keine solche. Asphalt und Mumiin wurden inzwischen als ölunecht und daher anormal aus der Liste entfernt. Bergzinnober wird nicht mehr geliefert. Die Herstellung der normalen Verwendbarkeit der künstlichen Zinnober in bezug auf Lichtechtheit ist in die Wege geleitet. Ultramarine sind im Kalk nur bedingt normal. Die Anwendbarkeit der Pariserblaufarben in der Wasserfarbentechnik ist von der Ersetzung des Zinkweiß abhängig. Kobaltgrüne sind nach A. W. KEIM nicht ganz kalkecht; ebenso das helle Kobaltviolett (Arseniat). Graphit ist entbehrlich und wächst in Öl aus (Näheres A. EIBNER, Die Normalfarbenskala Techn. Mitt. f. Malerei **30**, 228; **31**, 5, 16, 23, 34, 45). Neueste Untersuchungen ergaben, daß die Anforderungen an Malerfarben bezüglich normaler Verwendbarkeit nicht auf jene der chemischen Zusammensetzung beschränkt bleiben können, sondern daß noch eine Reihe ihrer physikalischen Eigenschaften von bestimmendem Einfluß hierauf ist. TAUBER zeigte, daß zwischen Cadmiumgelb hell und dunkel und anderen Farben gleicher Art, aber verschiedener Nuance, bedeutende Unterschiede in der Neigung bestehen, als Ölfarben beim Auftrocknen Sprungbildung zu zeigen. Hieraus ergibt sich überzeugend, daß der Farbenname allein die normale Verwendbarkeit einer Malerfarbe nicht verburgt.

Die „Normalfarbenskala" in der ursprünglichen Bedeutung stellt also eine noch nicht ganz erfüllte Forderung dar. Vgl. die neueste Literatur über die Verwendungsunterschiede der Weißfarben Blei-Zinkweiß, Lithopon, Titanweiß, dann über Bleiweiß, Bleiglätte, Mennige, Bleisuboxyd als Grundierölfarben; ferner die Erörterungen über die Beziehungen der morphologischen Unterschiede

[1] Die mit * bezeichneten Farben sind als Normalfarben für Wandmalerei gedacht.

bei ein und demselben Farbstoff zu dessen Verwendungsfähigkeit. (Absetzende Mennigeolfarbe; nicht absetzende; niedrig und hochdisperse Mennige) Die seit Jahren nur durch die DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR RATIONELLE MALVERFAHREN betriebene Normierung der Anstrich- und Malerfarben hat inzwischen internationalen Umfang angenommen. Vgl. das amerikanische BUREAU OF STANDARDS und die Arbeiten des Fachausschusses für Anstricharbeit im VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE in Berlin, der jetzt im Zusammenwirken mit dem VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER, dem Reichsausschuß für Lieferbedingungen und dem Reichskuratorium für Wirtschaftlichkeit arbeitet.

B. Bindemittel.

1. Zweck und Einteilung. Die Bindemittel füllen die Zwischenräume zwischen den Farbkörnern aus und geben dadurch der Farbschicht Zusammenhang und Festigkeit, ferner durch ihre Klebefähigkeit auch Haftfestigkeit an der Unterlage. Außerdem sollen sie licht- oder wetterempfindliche Farbkörper durch Umhüllung schützen und keine schädlichen Einwirkungen auf sie ausüben (vgl. unter Ölunechtheit). Man teilt die Bindemittel ein in mineralische und organische. Zu den ersteren zählen gelöschter Kalk und Wasserglas. Von den letzteren sind wasserlöslich: Pflanzenleime, wie arabisches Gummi, Kirschgummi, Tragant; die künstlichen stickstofffreien Klebemittel Dextrin und Stärkeleime; die stickstoffhaltigen natürlichen Bindestoffe Knochen- und Knorpelleim (Hausenblase). Sie sind die Bindemittel der verschiedenen Wasserfarbentechniken im engeren Sinne. Von in Wasser unlöslichen organischen Stoffen wird in Form löslicher Salze verwendet das Casein der Milch; von den mit Wasser emulgierten Stoffen das Eigelb und dessen künstliche Ersatzmittel (Temperabindemittel). Von den öligen Bindestoffen finden Anwendung die fetten Öle: Leinöl, Nußöl, Mohnöl, seltener Sonnenblumen- und Hanföl, zur Herstellung von Öllacken auch chinesisches Holzöl. Kriegsersatzmittel war das Fichtensamenöl. Künstliche ölige Bindemittel sind die fetten Ölfirnisse, Öllacke, Harzlacke (Essenzfirnisse); halbfeste natürliche die Balsame; feste die Harze. Als Verdünnungsmittel dienen Wasser, Terpentinöl und dessen Ersatzmittel, sowie Rosmarin-, Lavendel-, Spik-, Nelkenöl und die Copaivaöle. Malmittel sind Hilfsmaterialien der Ölmalerei. Man unterscheidet schnell und langsam trocknende. Erstere sind entweder Ölfirnisse mit hohem Gehalt an Trockenstoffen (Sikkativen), hierunter besonders Bleiverbindungen (Siccativ de Courtrai, Terebine) oder Ölharzlacke (Siccativ de Haarlem); letztere Mohnölpräparate mit langsam verdunstenden ätherischen Ölen, wie Rosmarin-, Spik-, Lavendelöl und auch Copaivaölen. Ölfirnisse sind fette Pflanzenöle (Leinöl, Mohnöl, Nußöl), die durch starkes Erhitzen mit Trockenstoffen (Blei-, Kobalt- oder Manganverbindungen) auf kürzere Trockendauer ($12-8^h$) gebracht sind (gekochte Firnisse) oder mit Metallverbindungen der Leinölsäuren oder Harzsäuren (Linoleate, Resinate) bei mittleren Temperaturen behandelt wurden (kalt bereitete Firnisse). Überzugsfirnisse sind Essenzlacke, d. h. Auflösungen von Harzen (Mastix, Dammar, weiche Kopale) in Terpentinöl, oder Spritlacke, wie die Auflösung des Schellacks in Alkohol. Öllacke sind Lösungen der Rückstände der trockenen Destillation fossiler Harze (Bernstein, Kopale) in fetten Ölen (Lackleinöl), die mit Terpentinöl auf Streichfähigkeit verdünnt sind (Bernstein-, Kopallacke). Ersatzmittel für diese Materialien zur Öllackdarstellung sind Kolophonium und, da dessen Lacke wenig wetterfest sind, die mittels Kalks oder Zinkoxyds bzw. durch Veresterung des Fichtenharzes (SCHAALsche Lackester) hergestellten künstlichen Harzersatzmittel (vgl. auch Firnisse, Bd. V, 373; Lacke, Bd. VII, 247). Seit einiger Zeit gelangen Kunstharze zur Verwendung, wovon die Albertole (Bd. VII, 6) sich besonders Eingang verschafft haben.

2. Trockenvorgänge, Haftwirkung, Schwindvorgänge. Die wässerigen Bindemittel trocknen durch Verdunsten des Wassers, ohne chemische Veränderung des Bindestoffes oder mit einer solchen. Hiernach sind Haftwirkung und Widerstandsfähigkeit der Schicht verschieden. Pflanzliche und tierische Leime trocknen nur durch Verdunsten des Wassers. Das zurückbleibende Bindemittel hält Wasser durch Adsorption zurück. Je nach der Dicke der Farbschicht und Menge des

Bindestoffes können hieraus Zusammenhangsstörungen der Farbschicht entstehen. Bei den dünnen Schichten der Aquarellfarben und zufolge besonderer Herstellungsart dieser Farben tritt diese Erscheinung nicht störend auf. Bei Leimfarben kann jedoch Aufblättern und Abplatzen eintreten, indem der zu dick angewendete kolloidale Stoff nach dem Trocknen das adsorbierte Wasser bei Temperaturerhöhung rasch abgibt, wodurch Schwinden, Reißen und Aufbiegen der Schicht eintritt. Auch bei Kaltwasserfarben (Caseinkalkfarben) kann Abblättern vorkommen. Alle pflanzlichen und tierischen Leime bleiben nach dem Trocknen in Wasser löslich bzw. quellbar (resolubel) und sind dem Schimmeln, Faulen ausgesetzt. Unlöslichkeit und Konservierung kann bei Knochen- und Caseinleimen durch Besprengen der Malfläche mit Formalinlösung oder essigsaurer Tonerde bewirkt werden. Kalkfarbenaufstriche festigen sich durch Übergang des Kalkhydrats in unlösliche Form infolge Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft und den dadurch erfolgenden Übergang in krystallinischen kohlensauren Kalk (Kalksinter). Dieser Sinter übt auch eine mechanische Festigung der Farbschichten dadurch aus, daß er zwischen die Farbkörner hineinwächst. Zur entsprechenden Ausbildung des Sinters zwischen diesen ist eine bestimmte physikalische Beschaffenheit der Farbpulver nötig. Nicht jede Kalkfarbe bindet daher gleich gut ab. Deshalb ist bei sonst erfüllter Anforderung an die chemische Beschaffenheit nicht jede kalkechte Farbe zugleich eine gute Kalkfarbe (vgl. die entsprechenden Anforderungen an Farbstoffe für Ölmalerei). Nach dieser Richtung müssen noch Erhebungen angestellt werden. Es ist lange bekannt, daß bestimmte Farben im Kalk weniger gut abbinden als andere und daher früher abfallen als diese. Optische Störungen treten bei Freskomalereien dadurch auf, daß auf zu fetten Malgrund zu früh gemalt wird. Dann werden dunkle Farben, wie Ultramarin, Schwärze, schleirig, indem zwischen ihnen zu viel Kalksinter auskrystallisiert. Dieser Vorgang war schon im Altertum bekannt. Daher wurde auf der Wand damals das Schwarz in secco verwendet, d. h. mit Leim angemacht (VITRUV). Über die antike Wandmalerei vgl. EIBNER, Entwicklung der Wandmalerei vom Altertum bis zur Neuzeit. München 1926.

Casein wird als Bindemittel für Wandmalereien in der Form von Milch oder Quark verwendet und zeigt gute Haltfestigkeit durch chemische Verbindung mit dem Kalk des feuchten Malgrundes. Hierdurch verliert es gleichzeitig seine Neigung zum Faulen. Präparierte Caseinfarben, auf trockenem Grunde angewendet, neigen dagegen bei ungünstigen örtlichen Verhältnissen zum Faulen. Emulsionsbindemittel zeigen einen 2fachen Trockenvorgang durch Verdunsten des Wasseranteils und nachfolgend durch Festwerden des Öles. Das einfachste natürliche Emulsionsbindemittel ist das Eigelb. Diesem sind alle künstlichen Emulsionsbindemittel nachgebildet (vgl. A. EIBNER, Die Ei-Tempera. 8. Stück der Monographien zur Maltechnik. München 1927). Die Schicht, welche durch das Trocknen der Emulsionsfarben entsteht, ist nicht zusammenhängend wie jene der Leim-, Casein- und Ölfarben. Durch die zuerst beginnende Verdunstung des Wassers entstehen in der Schicht Hohlräume. Das später trocknende fette Öl, dessen Emulsion durch das Verdunsten des Wassers gestört wird, bildet dann mit den Farbkörnern eine wabige Schicht. Daher treten Zusammenhangsstörungen der getrockneten Schicht (Risse) hier nicht in dem Grade auf, wie bei Farben mit einheitlichem, Wasser adsorbierendem und nach dem Trocknen abgebendem Bindemittel (Leim). Deshalb blättern Eitemperamalereien selten. Auch die Frühsprung- und Rißbildung ist hier beschränkt (vgl. Ölfarben). Fette Öle als Farbenbindemittel bilden wie die Leime mit den Farbkörnern zusammenhängende Massen, ähnlich den Schlammen wässeriger Pasten, dem Sumpfkalk u. a. Diese reißen durch teilweise Verdunstung des adhärierenden Wassers. Bei Ölfarbenschichten wird dagegen beim Auftrocknen des fetten Öles der Zusammenhang noch nicht gestört, weil hierbei noch kein Stoffverlust durch Verdunsten auftritt. Fette trocknende Öle werden durch Sauerstoffaufnahme unter

Bildung von sog. Oxyglyceriden (Linoxyn) fest. Hierbei findet also Gewichtszunahme statt (Bd. V, 374). Gleichzeitig erhöht sich das *spez. Gew.* (PETRUSCHEFFSKI, Techn. Mitt. f. Malerei **19**, 137 ff.; A. EIBNER, Physikalische Untersuchungen von Ölfarbenaufstrichen durch Th. PETRUSCHEFFSKI. 7. Stück der Monographien zur Maltechnik, München 1921) und vermindert sich das Volumen. Auch hierdurch tritt Springen oder Reißen der Farbenschicht noch nicht ein. Wenn andererseits bekannt ist, daß bei alten Ölbildern Sprünge und Risse zu den unvermeidlichen Alterserscheinungen gehören und man diese mit einem Schwindvorgang der Farbenschichten zu erklären suchte, so brachten doch erst die Untersuchungen von TÄUBER (Über Risse und Sprünge in der Bildschicht von Ölgemälden, *Chem.-Ztg.* **1909**, 85, 94; Techn. Mitt. f. Malerei **28**, 191; Münch. kunsttechn. Blätter **20**, Nr. 18) einige Aufschlüsse über die Ursachen dieser Erscheinungen, soweit sie durch die fetten Öle als Bindemittel bedingt sind. TÄUBER stellte fest, daß das Springen und Reißen von Ölfarbenaufstrichen nicht erst durch Altern, sondern bald nach dem Auftrocknen eintreten kann, sowie daß unter sonst gleichen Umständen Mohnölfarbenaufstriche viel stärker zum Springen und Reißen neigen als Leinölfarben, während Nußölfarben etwa in der Mitte zwischen beiden stehen. Hiermit ist ein wichtiger Verwendbarkeitsunterschied zwischen Leinöl und Mohnöl als Bindemittel besonders für Künstlerölfarben gekennzeichnet, der durch weitere Untersuchungen naher zu erläutern ist (A. EIBNER, Über fette Öle, Leinölersatzmittel und Ölfarben. München 1922, II. Teil). Leinöl wird heutzutage als Farbenbindemittel vorzugsweise in der Anstreicherei, Lackiererei, dann zur Herstellung von Ölfirnis und Öllacken verwendet, da es von allen in großen Mengen beschaffbaren fetten Ölen am raschesten trocknet. Eine Ausnahme bilden die chinesischen und japanischen Holzöle, die noch rascher trocknen als Leinöle. Das langsam trocknende Mohnöl findet wegen seiner Farblosigkeit, des geringen Vergilbens und der angenehmeren Vermalbarkeit besonders bei der Herstellung von Künstlerölfarben Anwendung. Die Untersuchungen von TÄUBER und EIBNER zeigen, daß hierbei mit dem Nachteil des Mohnöls, beim Trocknen leicht springende Farben zu liefern, nicht gerechnet wurde. Die großen, durch Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Öle bedingten Unterschiede im Verhalten beim Trocknen und als Farbenbindemittel sind also noch nicht genügend gewürdigt. Leinöl und Holzöl sind infolge ihrer hohen Gehalte an rasch trocknendem Linolensäureglycerid bzw. Elaeostearin Öle, die beim Trocknen festere und widerstandsfähigere Schichten als Mohnöl liefern, das infolge Fehlens des Linolensäureglycerids langsamer trocknet. Das Mohnöl nähert sich also zufolge seiner Zusammensetzung den nicht trocknenden fetten Ölen, deren Hauptmerkmal das Ranzigwerden ist. Daher neigt es im Gegensatz zum Leinöl zum Wiedererweichen, zu Zersetzung und größeren Substanzverlusten nach Überschreitung des Höhepunktes der Sauerstoffaufnahme. Die Einführung des Mohnöls aus Samen des weißen Mohnes fand nach VAN MANDER in Holland zu Anfang des 17. Jahrhunderts statt. Bald darauf kam es auch in Frankreich in Aufnahme. Seitdem ist seine Anwendung als Bindemittel für Künstlerfarben fast allgemein geworden (vgl. J. HESSE, Beiträge zur Geschichte der Ölmalerei, Wien 1907). Die neuesten Untersuchungen rechtfertigen den Versuch, den Gebrauch des Mohnöls für diesen Zweck einzuschränken. Die Firmen G. WAGNER, Hannover, NEISCH, Dresden, machten hiermit den Anfang. Die wissenschaftlichen Untersuchungen über den Verlauf des Trocknens fetter Öle sind noch nicht abgeschlossen. Von den Bestandteilen des Linoxyns (Leinölfilm) kennt man jetzt nur 21%. Diese sind Abbauprodukte. Der Hauptkörper des Linoxyns, die Oxynsäuren (79%), ist noch unerforscht (J. D'ANS, 1929; s. auch Bd. V, 374).

3. Optische Wirkungen der Bindemittel auf die Farbstoffe. Die trockenen Farbpulver sind kolloide Systeme zweier optischer Medien von verschiedener Lichtbrechung, der Farbstoffkörner und der Luft. An der Grenze zweier solcher Medien

findet infolge der starken Brechungsdifferenz beider stets diffuse Reflexion weißen Lichtes statt. Der Farbstoff selbst reflektiert buntes Licht. Diese beiden Lichtarten addieren sich an der Oberfläche der Farbschicht (Oberflächenlicht) und bedingen Ton und Helligkeitsgrad des trockenen Farbpulvers. Beim Anreiben mit einem Bindemittel tritt dieses an Stelle von Luft als optisches Medium von größerem Brechungsvermögen; daher ist jetzt an der Grenze beider die Brechungsdifferenz geringer als beim trockenen Farbpulver und deshalb die Diffusion weißen Lichtes teilweise oder ganz aufgehoben. Die Brechung im Farbkorn ist dann verringert. Daher dringt das Licht in dieses tiefer ein, hat also bis zum Austritt einen größeren Weg zurückzulegen als im trockenen Farbpulver. Dadurch wird die Absorption stärker, d. h. der vom Bindemittel benetzte Farbstoff erscheint im Ton wesentlich dunkler als das trockene Pulver, wenn dieses einen niedrigen Brechungsindex besitzt (Lasurfarbe). Verdunstet das Bindemittel beim Trocknen des Aufstrichs, so findet der umgekehrte Vorgang statt. Lasierende Farben mit wasserlöslichen Bindemitteln werden also beim Trocknen heller, weil dabei das diffuse Oberflächenlicht wieder auftritt; am hellsten werden die Kalkmalereien. Mit dieser Unbequemlichkeit hat man in diesen Techniken zu rechnen. Der Maler lernt aber schätzen, in welcher Tonstärke der Farbenaufstrich trocknet. Verdunstet das Bindemittel nicht, so bleibt beim Trocknen der Tonwert der angeriebenen Farbe stehen. Hierin liegt der hervorstechendste optische und praktische Vorteil der Ölfarbenmalerei gegenüber den Wasserfarbentechniken. Tonveränderungen beim Trocknen treten hier nur infolge Einsaugens eines Teiles des Öles in den Grund auf. Sie sind unter der Bezeichnung Einschlagen bekannt. Durch Firnissen von Temperabildern wird das Oberflächenlicht weggenommen und Tonvertiefung (Ölfarbenwirkung) erzielt. Beim Überfixieren von Pastellen kann diese Änderung in unerwünschter Weise eintreten. Daher müssen hier die Fixiermittel zum größten Teil verdunstende sein. Ölbilder ändern sich beim Firnissen wenig im Ton, weil die Differenz zwischen dem Lichtbrechungsvermögen von fettem Öl und Harz gering ist. Die optische Wirkung von Malereien wird also hauptsächlich durch die Bindemittel hervorgebracht. Der Lüster der Freskomalereien rührt von der teilweisen Lichtdurchlässigkeit und Lichtzerstreuung des Kalksinters her. Caseinmalereien besitzen ihn nicht. Ölwachsmalereien werden trüber als solche mit reinen Ölfarben, weil das trübe Medium Wachs diffuses Oberflächenlicht verursacht.

Deckende und lasierende Farbstoffe. Die einzelnen Farbstoffe besitzen sehr verschiedenes Lichtbrechungsvermögen. Ist es annähernd gleich jenem des gewählten Bindemittels, so erscheint der Farbstoff darin lasierend, d. h. mehr oder weniger durchsichtig. Absolut lasierend wären nur im Bindemittel lösliche Farbstoffe. Der Asphalt ist in bezug auf fettes und ätherisches Öl ein solches. Daß derartige Farbstoffe wegen des Durchschlagens weder in der Druck- noch in der Strichfarbentechnik verwendbar sind, wurde hervorgehoben. Sind die Lichtbrechungsexponenten des Farbstoffs und des Bindemittels stark verschieden, so erscheint der Farbstoff deckend. In der Malerei tritt der Fall, daß ein Farbstoff dadurch deckend wirkt, daß das Bindemittel größere Lichtbrechung besitzt als er selbst, praktisch nicht ein. Hier ist immer der Farbstoff das stärker brechende Medium. Die Deckwirkung kommt bei weißen Farbkörpern durch totale Reflexion innerhalb der Farbkörner zustande. Bei bunten spielt auch die Lichtabsorption eine Rolle. Ist diese total, so ist der Farbstoff schwarz oder wirkt schwarz und deckt daher durch Absorption. Bestimmend für den Grad der Deckfähigkeit ist auch der Feinheitsgrad des Farbkorns. Je kleiner es ist, desto größer ist die Zahl der Reflexionen in der Schicht; daher auch die Deckwirkung um so größer. Der Betrag der Deckfähigkeit eines Farbkörpers in einer angeriebenen Farbe ist gleich der Differenz aus seinem eigenen Lichtbrechungsvermögen und jenem des Bindemittels. Daher erscheint jeder Farbkörper in einem Bindemittel weniger deckend als ohne dieses.

Die Bestimmung der Deckfähigkeit von Malerfarben erfolgt durch die Mischmethode oder durch die Aufstreichmethode. Diese Verfahren werden ausschließlich zur Prüfung weißer Farbkörper angewendet. Nach dem ersten werden gleiche Volumina der zu prüfenden Farbkörper, gemessen im Sulfurimeter von CHANCEL, mit gleichen Mengen eines Indicatorfarbstoffs (Ultramarin oder Rußschwarz) innig vermengt, in Öl abgerieben. Die Mischung, welche den helleren Ton zeigt, enthält den stärker deckenden Farbkörper. Die frühere Anwendung dieser Methode mit gleichen Gewichtsteilen der zu prüfenden Farbkörper liefert bei starker Verschiedenheit ihrer *spez. Gew.* unrichtige Resultate, weil dann vom leichteren Farbkörper ein größeres Volumen verwendet wird und seine Mischung mit dem Indicatorfarbstoff infolgedessen heller ausfällt als jene mit dem Farbkörper von höherem *spez. Gew.* Die Anwendung auf Bleiweiß und Zinkweiß führt in diesem Fall zu dem Ergebnis, daß letzteres besser deckt als ersteres. Die Aufstrichmethode wird derart ausgeführt, daß die mit gleichem Volumen Farbkörper und Öl hergestellten Farben in mehrmaligen, nicht deckenden Lagen aufeinander bis zur erreichten Deckwirkung aufgestrichen werden und die Zahl der hierzu beiderseits nötigen Überstriche festgestellt wird. Zur Ermittlung des Eintritts der Deckwirkung bedient man sich schwarzer Linien oder Figuren auf dem Malgrund. Die Lasurfähigkeit wird gewöhnlich durch Herstellung möglichst gleich dicker Aufstriche auf Glas und Vergleich derselben in der Durchsicht geschätzt. Auf diese Weise läßt sich auch die Deckfähigkeit annähernd abschätzen. Nach diesem Prinzip ist der Apparat von P. BECK zur Ermittlung der Deckfähigkeit von Bleiweißsorten konstruiert (*Chem.-Ztg.* **32**, 958 [1908]); *Farben Ztg.* **15**, 15 [1910]; über Deckvermögen vgl. *Farben Ztg.* **13, 14, 15, 16**). Als trübe Lasuren wirken dünne Schichten halbdeckender und auch deckender Farben. Sie zeigen die Absorptionserscheinungen trüber Medien in der Aufsicht, Vernichtung der kurzwelligen Strahlengebiete. Genaue Bestimmung der Lasurfähigkeit erfolgt durch Ermittlung des Brechungsindex des Farbkörpers in einem flüssigen Medium von bekannter Lichtbrechung nach LE BLANC (*Ztschr. physikal. Chem.* **10**, 433 [1892]). Es wird im Refractometer von PULFRICH der Brechungsindex einer Flüssigkeit ermittelt, in der der zu prüfende Farbstoff ganz durchsichtig erscheint, und dieser auf jenen des anzuwendenden Bindemittels bezogen.

Die Deckfähigkeit von Ölfarbenaufstrichen nimmt mit der Zeit ab. Man beobachtet diese Erscheinung an einige Monate alten Tafeln der Bestimmung der Deckfähigkeit nach der Überstrichmethode. Die anfangs nicht sichtbaren schwarzen Linien des Malgrundes treten dann wieder hervor. Man hat diese Erscheinung mit der angeblichen Verseifbarkeit des Bleiweißes und Zinkweißes durch das Ölbindemittel zu erklären versucht. Doch müßte die Menge der so gebildeten sog. Metallseifen sehr groß sein, um diese Wirkung hervorzubringen, wobei vorausgesetzt ist, daß ihr Lichtbrechungsvermögen geringer ist als das der frischen Ölfarbe. Diese von Malern als „Durchwachsen" des Grundes (vgl. Bolusgrund) bezeichnete Erscheinung tritt, wie oben erwähnt, nicht erst nach sehr langen Zeiträumen auf. Daher und weil die Menge der entstehenden Bleiölverbindungen sehr gering ist, konnte eher an eine physikalische Ursache dieser Erscheinung gedacht werden. Auch abgeriebene Ölfarben enthalten Lufteinschlüsse wie Temperamischungen infolge der feinsten Verteilung des Öles und Farbkörpers beim Reiben. Tritt diese als dispergierendes Medium wirkende Luft im Lauf des Trocknens des Aufstrichs aus, so ist der Farbstoff von einem optisch einheitlichen Medium (verharztes Öl) umgeben, dessen Lichtzerstreuung geringer ist als jene des Gemisches von Öl mit Luft. Daher ist dieses durchsichtiger als ersteres, d. h. die Deckwirkung der Farblage nimmt während dieser Zeit ab. Gleiche Wirkung kann allerdings eintreten, wenn die Dicke der Schicht im Lauf der Zeit durch Schwund abnimmt wie bei Farblagen, in welchen viel ätherisches Öl verwendet wurde. Die eigentliche Ursache des sog. Durchwachsens des Grundes und des Auftrittes der Pentimenti fand A. P. LAURIE in der Erhöhung des Brechungsindex des fetten Öles bei der Verfilmung (vgl. A. P. LAURIE: The Painters Methods and Materials. London 1926).

4. Chemische Wirkungen von Bindemitteln und Farbkörpern aufeinander. In weiten Kreisen besteht die Auffassung, daß bei normalen Farbkörpern chemische Einwirkung von Bindemitteln auf diese ausnahmslos ausgeschlossen bleiben müsse. Soweit hierunter das erwähnte Löslichwerden von Farbbestandteilen im Öl, Zerstörung des Farbtons durch dieses und andere nachteilige Erscheinungen fallen, ist diese Auffassung begründet. Die Tatsache, daß chemische Einwirkung von Fettsäuren der Malöle auf so beständige Farbkörper wie die Gelb-Roterden und Umbren überhaupt einzutreten vermag, kann nicht mehr überraschen, nachdem die Wirkungen der Huminsäuren auf mineralische Bodenbestandteile bekannt sind. Wenn diese Verbindungen der Fettsäuren mit Metallen keine der erwähnten schädlichen Ein-

flüsse ausüben, kann ihre Entstehung sogar maltechnische Vorteile erbringen, da diese Seifen (Pflaster) chemisch sehr widerstandsfähig sind. Dieser Fall tritt bei der angeblichen Bleiverseifung des Bleiweiß ein. Man schreibt die größere Wetterbeständigkeit des Ölbleiweiß gegenüber seinen Ersatzmitteln der Entstehung unlöslicher Bleiölaggregate zu, die wegen ihrer zähen Beschaffenheit als Festigungsmittel wirken und wegen geringer Hydrolysierbarkeit dem Wetter gut widerstehen, während die entsprechenden Zinkverbindungen weniger widerstandsfähig sind (W. FLATT, *Farben Ztg.* **15**, 227 [1910]). Daß bei dieser sog. Seifenbildung nicht, wie behauptet wurde, Verseifung des fetten Öles eintritt, haben A. EIBNER und W. LAUFENBERG, *Korrosion u. Metallschutz* **1929**, bewiesen.

Ausfladen von Lacken; Eindicken der Farben. Einige nachteilige Wirkungen von Bindemitteln und Farbkörpern aufeinander sind teils physikalischer, teils chemischer Art; so das Ausfladen von Öllacken, d. h. die Ausscheidung von Harzbestandteilen aus ihnen. Es führt in dem kolloiden System der angeriebenen Farbe unter Mitreißen des Farbkörpers zu Entmischungen, Absetzen oder Stocken, d. h. Eindicken der Farbe. Erstere Erscheinungen treten meist nur bei den sog. Kompositionslacken, deren Harzanteil Kolophonium ist, dadurch ein, daß die Abietinsäure des Harzes mit Metallen mineralischer Farbkörper unlösliche Seifen bildet. Es kann aber auch bei Abwesenheit von Harz zum Eindicken der Farbe auf chemischem Wege kommen. So wurde nicht selten das Stocken von Umbraölfarben wahrgenommen, welches derart stark werden kann, daß die Farbe die Konsistenz des Ceresins annimmt (R. SCHULZE, *Farben Ztg.* **17**, 2551 [1912]; AD. SCHLÜCK, ebenda **18**, 362 [1912]). Es handelt sich hier offenbar um Verseifungsvorgänge und Ausflocken der entstandenen Manganharzseifen (vgl. H. WOLF, *Farben Ztg.* **18**, 410 [1912]; Erklärung des Eindickens von Olfarben durch kolloidale Vorgänge; Absetzen der Ölmennige). Andere Ursachen des Eindickens müssen bei solchen Ölfarben angenommen werden, von deren Farbkörpern chemische Verbindung mit Fett- und Harzsäuren nicht anzunehmen ist, wie bei Zinnobertubenfarbe. Hier setzt sich der Farbkörper häufig nach einiger Zeit infolge seines hohen *spez. Gew.* unter Abscheidung eines Teiles des Öles (Ölen) ab und bildet dann eine wenig Öl haltende und daher zähe Masse, die aber durch Nachreiben auf dem Stein wieder gebrauchsfähig wird. Ähnlich verhalten sich die Kobaltgrüne. Diese sind, wenn verdickt, schwer wieder gebrauchsfähig zu machen. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind noch nicht ganz aufgeklärt. Man vermeidet sie durch Wachszusatz.

C. Einteilung der Malerfarben nach Art der Bindemittel.

1. Kalkfarben. Freskomalerei, Kalktüncherei. Kalkfarben kommen nicht in den Handel, sondern werden zum Gebrauch frisch hergestellt. Bindemittel ist das gelöste Kalkhydrat des gelöschten Kalkes. Letzterer dient als weiße Farbe und zum Mischen mit den bunten. Der Kalk muß möglichst fett, d. h. magnesiaarm und frei von Silicaten sein. Das Einsumpfen in Gruben mit durchlässigem Boden erfolgt zur Trennung des Kalkhydrats von den sandigen Bestandteilen und löslichen Salzen, Gips u. dgl. Jahrelanges Einsumpfen ist nicht nötig, um den erforderlichen Dispersionszustand herbeizuführen, sondern schädlich, weil der Kalk dadurch zu viel Kohlensäure aufnimmt und an Bindefähigkeit verliert. Andererseits reagiert zu frischer Kalk zu heftig und führt daher zum frühen Springen der Farbschichten. Holzgebrannter Kalk wird auch jetzt noch dem in Steinkohlenfeuern gebrannten vorgezogen, weil er dann weniger leicht „totgebrannt" wird, falls er Silicate enthält, und die Gefahr der Gipsbildung fortfällt.

Bei dieser Malart wird im wesentlichen das Bindemittel (Kalkwasser) weder mit den Farbstoffen vermischt, noch nach Herstellung der Malerei aufgebracht, wie beim Pastellfixieren, sondern es tritt in die Malschicht durch Diffussion aus dem Malgrund nach oben. Daher hängt die Erzielung hinreichender Bindefestigkeit der

Malerei hier ganz von der sachgemäßen Herstellung dieses Grundes ab. Er muß befähigt sein, an die Farbenschicht genügend Kalkhydratlösung abzugeben, um dort so viel Sinter entstehen zu lassen, daß die Farbkörner bis in die obersten Lagen von diesen umgeben und mit ihm verkittet werden. Außerdem darf der Malgrund nicht zu viel gelöstes Kalkhydrat an die Farbschicht abgeben, weil sonst, besonders in den dunklen Tönen, Schleierbildung auftritt. Deshalb wird auf den feuchten Grund gemalt (al fresco), nachdem er angezogen hat. Jeder Verstoß gegen dieses Grundgesetz der Freskomalerei zieht frühe Zerstörung der Malerei wegen unzureichender Bindung der Farben nach sich. Wie alt die Versuche sind, normale Freskomalgründe herzustellen, ergibt sich aus den Angaben des VITRUV über die Zubereitung des antiken Tektoriums. Sie gipfeln darin, möglichst dicke, aber gleichzeitig durchlässige Schichten mit einem großen Vorrat an diffundierbarem Bindemittel herzustellen. Die normale Diffusionsgeschwindigkeit ist von der Zusammensetzung des Mörtels für den Rauhbewurf und Feinbewurf abhängig. Für ersteren sind 3 *Gew.-Tl.* reiner, scharfkantiger Quarzsand und 1 *Gew.-Tl.* Sumpfkalk zu nehmen, für den Feinbewurf oder Malgrund 2 Tl. Sand und 1 Tl. Kalk. Die mittelalterliche und neuere Freskotechnik begnügte sich mit viel dünneren Schichten als die antike, wobei allerdings der niedrigeren mittleren Jahrestemperatur der kälteren Zonen Rechnung getragen sein mag. Immerhin scheint es, daß die späteren Freskogründe das Kalkhydrat zu schnell entließen. An der Freskotechnik läßt sich wie an keiner anderen Maltechnik erweisen, daß normale Farbstoffe und Bindemittel auch auf normalen Malgrund gelangen müssen, um normale Haltbarkeit der Malerei zu gewährleisten. Es wurde erwähnt, daß nicht alle kalkechten Farben gleich gute Freskofarben sind. Bedingung ist gute Benetzbarkeit durch das Kalkhydrat, also Durchdringbarkeit der Farbschicht. Daher wirken klumpende oder backende Farbstoffe weniger gut als poröse. Es ist also die Bindefähigkeit der einzelnen Kalkfarben festzustellen. Erwähnt wurde, daß schwarze und dunkle Farben weniger gut binden als helle. Dies rührt nicht allein davon her, daß letztere mit Kalk gemischt sind und daher naturgemäß mehr Bindung erhalten als die ohne Kalk verwendeten, sondern auch davon, daß erstere das Bindemittel schlecht annehmen. Sie sind also im physikalischen Sinn keine normalen Kalkfarben. Zu den natürlichen Veränderungen, welchen Wandmalereien in Freskotechnik im Lauf der Zeit unterworfen sind, gehören das Springen und Reißen. Es ist durch einen Schwindvorgang des Kalkhydrats bei seinem Übergang in Carbonat unter Wasserabgabe verursacht. Hierbei sind Unregelmäßigkeiten in der Aufnahme des Kohlendioxyds bzw. der Abgabe des Wassers, das von dem Kolloid Kalkhydrat adsorbiert ist, unvermeidbar. Diese Risse vermehren und erweitern sich im Laufe der Zeit. Daß ihre Bildung, Zahl und Stärke auch von der Herstellungsart des Malgrundes abhängt, geht daraus hervor, daß pompejanische Wandmalereien viel weniger Risse zeigen als Werke des Buon fresco in Italien, wie die Deckengemälde der Sixtinischen Kapelle in Rom von MICHELANGELO. Das gleiche Mittel, das die Bindung der Kalkmalereien der Luft veranlaßt, das Kohlendioxyd der Luft, gibt auch den Anlaß zu ihrer Zerstörung, indem sie den unlöslichen neutralen, kohlensauren Kalk des Sinters in das wasserlösliche Bicarbonat verwandelt. Wirkt hierbei viel Wasser mit, so dringt das Kohlendioxyd durch die Risse der Kalkschicht in das Innere und setzt dort die Zerstörung fort. Es tritt dann Zermürbung des Sinters ein, die bis zum Abtropfen führen kann. Wird bei späterem Trocknen der saure kohlensaure Kalk wieder in neutralen verwandelt, so erhält dieser nicht wieder die ursprüngliche Härte und Bindefähigkeit. Die Malerei unterliegt daher einem weiteren Angriff des Kohlendioxyds umso sicherer. Die Farbschicht „steht auf", d. h. sie wird locker. Dies kann schollenweise geschehen oder in traubigen Formen. Derartige Stellen sind abwischbar. Durch Eindringen von Nässe in die Bewurfschichten von oben her (Einregenstellen) tritt meist Abblättern auf. Diese natürliche Einwirkung der Atmosphärilien auf Freskogemälde ist auch bei gleichmäßiger

Einwirkung nicht an allen Bildstellen gleich stark; sie ist an den dunklen stärker als an den hellen, da sie von der örtlichen Menge an Sinter bzw. Kalkweiß abhängig ist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das Fresko von allen übrigen Malereien unvorteilhaft. Nicht mit Unrecht wurde daher von naturwissenschaftlicher Seite die Freskomalerei als die technisch unvollkommenste bezeichnet; wenn sie auch andererseits künstlerisch sehr hoch steht. Diese technische Unvollkommenheit kennzeichnet sich auch in dem Zwang, trocken gewordene Stellen des Malgrundes abzuschlagen, da er nicht mehr bindet, und durch frischen Bewurf zu ersetzen. Hierdurch erhält die künstlerische Tätigkeit etwas erzwungen Mechanisches. Hinzu kommt die Beschränktheit der Palette und die Unmöglichkeit, Fresken in Freskotechnik zu restaurieren, ohne die betreffenden Stellen herauszuschlagen und neu zu malen. Es ist daher verständlich, daß seit den ältesten Zeiten versucht wurde, Wandmalereien auf technisch bequemere Art auszuführen. Vgl. die frühmittelalterliche Seccomalerei, Wandmalerei in Ölfarben, Caseinwandmalerei; Ausbildung des Fresko zur gemischten Tecknik; Aufnahme der Topfenkalkmalerei im 18. Jahrhundert; tirolische Wandmaltechnik; monumentales Pastell (W. OSTWALD).

Die Kalktüncherei mischt die Farben direkt mit der Kalkmilch. Hier befinden sich also Bindemittel und bindender Farbstoff von vornherein in der Farbenschicht und im gleichen Mengenverhältnis. Diese Anordnung schafft bessere Bedingungen wenigstens hinsichtlich der Gleichmäßigkeit der Bindung auf der ganzen bemalten Fläche. Verwendung des Kalkhydrats in zu großer Menge führt aber hier rascher zum Reißen und Abplatzen (Blättern) als beim Fresko, da das Kalkhydrat das adsorbierte Wasser unter Schrumpfen der Schicht hier schneller abgibt. Auf altem, verräuchertem Putz haften Kalkfarben schlecht. Dieser muß daher abgenommen werden. Andernfalls findet das sog. Vorseifen, d. h. Einlassen der Wand mit dünner Seifenlösung statt.

2. *Wasserglas als Farbenbindemittel.* Mineral-, Monumentalmalerei und Abarten. Einer der Versuche, Wandmalereien wetterbeständiger zu machen, führte zur Anwendung des von N. v. FUCHS im Jahre 1818 wiederentdeckten Wasserglases oder mineralischen Leimes als Farbenbindemittel. Um die Ausbildung dieser Technik haben sich neben dem Erfinder die Chemiker LIEBIG, PETTENKOFER, KEIM und die Maler KAULBACH, ECHTER, SCHLOTTHAUER und LINDENSCHNITT verdient gemacht. Die Anwendung des Verfahrens in der Monumentalmalerei von A. W. KEIM ist ähnlich der Freskotechnik insofern, als auch hier das Bindemittel Wasserglas nicht den Farben beigemischt, sondern auf die fertige Malerei durch Aufstäuben einer Wasserglaslösung aufgestäubt wird. Auch hier ist sorgfältige Herstellung des Malgrundes die Grundlage des Gelingens. Der Bewurf hat eine dem gewöhnlichen Freskogrund ähnliche Zusammensetzung aus 4 Raumteilen Flußsand, 1 Raumteil Portlandzement und $^{1}/_{4}$ Teil Kalkbrei. Es werden 3 Anwürfe gemacht, die zusammen bis zu 2 *cm* dick hergestellt werden. Der Malgrund besteht aus Quarzsand, Marmorpulver, Infusorienerde und Kalk. Er soll 3 *mm* dick sein. Nachdem er trocken geworden ist, wird die oberste Schicht von kohlensaurem Kalk durch verdünnte Fluorwasserstoffsäure weggenommen, wobei sich Kieselfluorcalcium bildet, das sich später mit dem Fixierungswasserglas zu Kieselfluorkalium und kieselsaurem Kalk umsetzt, Verbindungen, welche unlöslich sind und die Festigung des Malgrundes bewirken. Das Malen erfolgt im Gegensatz zum Freskoverfahren auf dem wieder getrockneten, nur mit Wasser angefeuchteten Malgrund mit alkaliechten Farben, die Zusätze von Zinkoxyd und Magnesia erhalten, um ihre Bindung mit Wasserglas zu verbessern. Hier ist also ein Verfahren zur Festigung der Farben angewendet, das in der Freskotechnik nicht durchführbar ist. Nachdem die Malerei beendet und trocken geworden ist, wird das Bild mit einer dünnen Kaliwasserglaslösung bestäubt und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, als sie noch aufgesaugt wird. Hierdurch findet Bindung der Farbstoffe durch Verkieselung ihrer Zuschläge des Malgrundes

mit dem Wasserglase statt. Durch seine Umsetzung mit den Zuschlägen der Farben und dem Kalk des Malgrundes wird Kaliumhydroxyd frei, das in Pottasche übergeht. Diese wird mit Regenwasser abgewaschen. Natronwasserglas ist unanwendbar, da es durch die Umsetzung Soda bildet, die Verschleierung des Bildes verursachen würde, welche schwer abwaschbar ist. Der Vorteil der Mineralmalerei gegenüber dem Fresko ist, daß der Malgrund nicht wie dort die Arbeit erschwert, ferner daß hier die Bindemittel durch Kohlendioxyd unangreifbar sind, da sie aus kieselsauren Verbindungen von Kalk, Magnesia, Zink bestehen. Auch für schweflige Säure sind diese Malereien unangreifbar. Die Farbtöne sind hier etwas dunkler als bei Fresken, da weniger Oberflächenlicht vorhanden ist. Die Sprung- und Rißbildung ist bei dieser Technik vermieden, wenn sorgfältige Ausführung stattfindet.

Die Ausführung der Wasserglasmalerei für Fassadenanstrich und Dekorationsmalerei ist ähnlich jener der Kalktüncherei, indem die Farben, mit verdünnter Wasserglaslösung angemacht, auf den in einfacherer Weise hergestellten Bewurf aufgetragen werden. Diese Farben dienen auch zum Restaurieren von Fresken (Freskolithverfahren). Das Silexwasserglasverfahren von EBERHARDT beruht auf der Herstellung des Wasserglases in einer Form, welche die vorzeitige gelatinöse Abscheidung der Kieselsäure aus ihm beim Stehen in der Luft verhütet. Es kam einem Bedürfnis entgegen, da diese Ausscheidung (Eindicken, Stocken) die Anwendung des Wasserglases als direktes Farbenbindemittel erschwerte.

3. *Wasserfarben*, Aquarell-, Gouache-, Leimfarben. Die Anwendung von Wasserfarben geht auf die Erfindung des Papyrus und der Hieroglyphenschrift in Ägypten sowie auf die älteste Papier- und Tuschindustrie der Chinesen zurück. Im Mittelalter setzte sie sich als Miniaturmalerei und später als Gouache fort. In England erreichte sie am Ausgang des 18. Jahrhunderts einen Höhepunkt, der sich noch in unserer Zeit erhalten hat. Dort setzte auch zum erstenmal die wissenschaftliche Untersuchung von Malerfarben bezüglich Lichtechtheit ein. Hierzu wurden Aquarellfarben verwendet. Diese sind durch 2 Merkmale besonders gekennzeichnet: die außerordentlich feine Mahlung der Farbstoffe und das komplizierte Bindemittelgemenge. Erstere ist hier notwendig wegen des sehr dünnen Auftrags dieser Farben, eine Forderung an das optische Prinzip dieser Malart, jenes der subtraktiven Farbenmischung durch übereinandergesetzte lasierende Farblagen. Aus diesem hat sich der Drei- und Vierfarbendruck entwickelt. Die Farbkörner moderner Aquarellfarben sind durchgängig kleiner als Milzbrandbacillen (0,004—0,01 *mm*). Ihre durchschnittliche Größe beträgt nach SCHMINCKE & Co. (Malt. Mitt., 7. Lieferung) 0,00025 *mm* = 0,25 μ. Kleinstes Farbkorn ist also in der Aquarellmalerei in ähnlicher Weise erforderlich wie in der Farbendrucktechnik (vgl. dagegen die Ölmalerei). Durch diese feine Verteilung der Farbpartikel sowie geeignete Wahl der Bindemittel unter Zusatz von die Oberflächenspannung des Wassers verringernden Stoffen (Gallenpräparate, taurocholsaure Salze; HORADAMS Patentaquarellfarben), ferner von Dichlorhydrin, ölsaurem Natrium bzw. einem Präparat aus Schweinegalle (Pelikanaquarellfarben) wird das Zusammentreten der Farbteilchen zu größeren Partikeln (Ausflocken) verhindert und in der verdünnten Farbe ein Zustand erzielt, der dem kolloidal gelösten angenähert ist. Dadurch wird glatter Auftrag und Verlauf auf dem Papier erreicht. Bedingung ist, daß das Papier nicht Stoffe wie Alaun u. s. w. enthält, die das Ausflocken fördern (OSTWALD, Malerbriefe; CHURCH, The Chemistry of Paints and Paintings, London 1901). Das Hauptbindemittel für Aquarellfarben ist arabisches Gummi (Senegal- oder Kordofangummi), das aus den Kalium- und Calciumsalzen der Arabinsäure besteht. Außer ihm werden verwendet: weißes Dextrin, Kirschgummi, Tragant, Kartoffelsirup, Kandiszucker, Glycerin, dann Emulsionen aus Copaivabalsam, Wachs und Mastix in geringen Mengen. Diese Zusätze sollen teils die Sprödigkeit des arabischen Gummis mindern, teils die für Her-

stellung der sog. Tuschefarben (Stückfarben) nötige Widerstandsfähigkeit gegen Zerbrechen beim Abreiben bewirken, andererseits die Lagerfähigkeit der Aquarelltubenfarben und das Löslichbleiben der Honig-, Scheiben- und Napffarben erzielen oder wie die genannten Emulsionen Glanz und Abwaschbarkeit veranlassen. Die Zusätze der die Oberflächenspannung verringernden und hygroskopischen Stoffe bewirken auch den fleckenlosen Auftrag größerer Farbflächen. Hierzu dienen außer den genannten die von der Firma SCHMINCKE & CO., Düsseldorf, verwendeten Zusätze von Salzen der Lysalbin- und Protalbinsäure. Über die handelsüblichen Sorten von Aquarellfarben vgl. BUCHWALD, Aquarellfarben, Chem.-techn. Bibl. Nr. 275, Wien und Leipzig. Eine Normalaquarellfarbenskala besteht z. Z. noch nicht, obwohl sie gerade hier nötig wäre, um die Lichtbeständigkeit dieser Malereien zu sichern. Es finden sich darunter immer noch Farben, wie Gummigutt, Gelb- und Grünlacke (Saftgrün, Stil de grain), Carmin, welche modernen Anforderungen an Lichtechtheit nicht entsprechen. Der Versuch der Einführung einer Aquarellfarbensammlung, deren einzelne Farbkörper aus Farblacken (Pigmentteerfarben) bestehen, muß, solange kein geeigneter Ersatz für Zinkweiß gefunden ist, als verfrüht bezeichnet werden. Ferner entsprechen einige dieser Farbkörper auch sonst nicht den Anforderungen, obwohl keiner davon so lichtunecht ist wie die obengenannten alten Farben. Springen und Reißen kommt bei Aquarellfarbenmalereien wegen des außerordentlich dünnen Auftrags nicht vor, könnte aber bei Gouachefarben auftreten. Diese Malart, deren Name von guazzo = Wassertümpel stammt, entwickelte sich aus der Minaturmalerei und wird teils auf rauhem Papier, teils auf Leinwand und Seide (Fächermalerei) ausgeführt. Sie ist im Gegensatz zur Aquarellmalerei alten Stiles Deckfarbenmalei mit dickerem Auftrag und unter Verwendung von Deckweiß. Als solches wurde bis zur Einführung des Zinkweiß im Jahre 1780 das Bleiweiß verwendet. Daher die Schwärzung vieler derartiger alter Malereien. Da in den Gouachefarben größere Mengen an Farbstoffen zu binden sind als in den Aquarellfarben, sind hier dem Hauptbindemittel (arabisches Gummi) größere Mengen der erwähnten anderen Bindemittel (Kirschgummi, Tragant) beigefügt. Diese Malart wird zuerst von PAOLO PINO 1548, dann von VASARI erwähnt und scheint damals im wesentlichen eine Art von Leimmalerei auf der Wand bzw. auf Leinwand gewesen zu sein. Bei letzterer Manier ist das Befeuchten derselben von rückwärts vor dem Farbenauftrag charakteristisch. Leimfarben dienen gegenwärtig nur mehr für Stubentünchen und Dekorationsmalerei auf der Wand, Leinwand und Papier. Das Bindemittel ist Knochenleim, dessen warme Lösung man den in Wasser angeteigten und gemischten Farbstoffen im geeigneten Verhältnis zumischt, worauf sofort gestrichen wird. Da der Leim als Kolloid beim Trocknen Wasser abgibt und später adsorbiert, verursacht zu dicker Farbenauftrag (Überleimung) bei zu starkem Leimzusatz in ähnlicher Weise, aber viel früher, Bildung von Sprüngen und Rissen infolge Schwundes. Die kolloide Besonderheit des Leimes bedingt, daß die Wasserabgabe an der Oberfläche der Schicht größer ist als an der Unterseite. Daher das Aufbiegen der Sprungflächen nach oben, das zum Abblättern der Farben führt. Leimfarben faulen in feuchten Räumen. Als Ersatzmittel für Knochenleim finden Kartoffelstärkeleime (Sichelleim) Anwendung. Hausenblasenleim war das Hauptbindemittel der sog. Pereiratempera, die also Leimmalerei war. Vgl. die neueste Anwendung des U-Leimes von H. URBAN in München.

4. *Caseinfarben.* Die warmen Lösungen der Knochenleime haben die unangenehme Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinieren (stocken). Die Herstellung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibender Leime erfolgt durch Zusatz von Essigsäure oder bestimmten Metallsalzen (vgl. Bd. V, 598). Zu diesen flüssig bleibenden Leimen zählen auch die Lösungen des Caseins der Milch in Alkalien, Kalkwasser, Ammoniak, Hirschhornsalz, Borax u. dgl. Sie besitzen bedeutende Klebefähigkeit. Ihre Anwendung geht dem Wesen nach bis in das Altertum zurück. Die Angabe

des PLINIUS d. Ä., daß der für das Tektorium des Minervatempels zu Elis dienende Mörtel mit Milch angerührt wurde, ist das älteste Zeugnis der Verwendung von Casein als Bindemittel. Der Gebrauch, abgerahmte Milch zu Kalkfarben zuzusetzen, hat sich seither erhalten. Im Luccamanuskript (9. Jahrhundert) und schon bei CENNINO wird Casein als Farbenbindemittel erwähnt. Für Wandmalerei auf frischem Kalk wird Quark mit gelöschtem Kalk zusammengerührt, bis Lösung eintritt, und dieses Bindemittel den mit Wasser angerührten Farben beigemischt. Wie erwähnt, ist das Casein durch seine Verbindung mit dem Kalk gegen Faulen geschützt Beim Trocknen wird es in Wasser unlöslich und erreicht größte Festigkeit, wie aus dem uralten Gebrauch hervorgeht, Mischungen von Quark und gelöschtem Kalk als Kitt für Faßdauben, Holztafeln für Tafelmalerei, Altarschreine u. dgl. zu verwenden. Auf frischem Kalkputz hergestellte Caseinmalereien sind daher von großer Haltbarkeit. Eine neuzeitliche Anwendung fand das Casein in den sog. Kaltwasserfarben, trockenen Gemengen von pulverförmigem Casein mit gelöschtem Kalk. Beim Anmachen des Pulvers mit warmem Wasser tritt chemische Verbindung beider Bestandteile und Lösung zu Caseinkalk ein. Nach Zugabe der benötigten Farben und Verdünnen kann diese Farbe ohne weiteres auf Kalkputz, Holz und Leinwand verwendet werden. Caseinfarben streichen sich sehr leicht und haften auch auf Ölgrund. Zu starker Gehalt an Bindemittel führt auch hier zum Abblättern, zu geringer zum „Wischen" des Anstrichs nach dem Trocknen. Die durch Alkali aufgeschlossenen Caseinpräparate sind dem Faulen stark ausgesetzt und in Außenanwendung nicht so beständig wie das Kalkcasein. Hierher gehört auch die „Marmorkalkfarbe" (vgl. R. SCHERER, Das Casein, Wien 1905). Für Künstlerzwecke dienen die GERHARDTschen und RICHARDschen Caseinfarben, deren Hauptbestandteil mit Alkalien aufgeschlossenes Casein mit das Faulen verhindernden Zusätzen ist. Diese Farben werden vielfach zur Restaurierung von Fresken verwendet. Es ist zu erwähnen, daß in sehr feuchten Räumen Faulen dieser Farben eintreten kann. Die naturgemäße Anwendung des Caseins als Farbenbindemittel für Wandmalerei ist die auf dem frischen Kalk und nicht auf der trockenen Wand.

5. *Temperafarben.* Die Begriffsbestimmung ist hier noch nicht einheitlich. Nach einigen Autoren ist Tempera ein Bindemittel, das nach dem Trocknen in Wasser unlöslich wird. Hiernach wäre Caseinkalk ein Temperabindemittel. Temperare heißt ursprüglich mischen, verdünnen. Da aber im Mittelalter dieser Begriff zuerst in Verbindung mit Eigelb gebraucht wurde und sich seither bei diesem Bindemittel erhielt, muß er aus den physikalischen Eigenschaften des Eigelbs wissenschaftlich abzuleiten sein. Das Eigelb unterscheidet sich von den bisher behandelten Bindemitteln dadurch, daß es keine Lösung eines Stoffes in Wasser, sondern eine Emulsion ist, d. h. eine Verteilung eines Öles (Eieröl) in Wasser mit Hilfe eines emulgierenden Mittels (Lecithin; vgl. die Broschüre über Eitempera). Diesem natürlichen Emulsionsbindemittel sind alle künstlichen nachgebildet. Man unterscheidet: 1. Die moderne Eiöltempera, eine Mischung von Eigelb mit Leinöl. 2. Die Ölgummitempera, welche der alten Apothekeremulsion aus Olivenöl und arabischem Gummi nachgebildet ist und ebenfalls Leinöl enthält. 3. Die Caseintempera. Hier bewirkt Caseinlösung die Emulsion des trocknenden Öles (E. FRIEDLEIN, Tempera und Temperatechnik, München 1906). 4. Die Wachsseifentempera. Sie enthält Wachs und Seifenlösungen als emulgierende Stoffe. Die frühmittelalterliche Wachstempera ist im wesentlichen eine Emulsion von Wachs in Wasser, bewirkt durch vorhandene Seifen der Cerotinsäure des Wachses. (SAMMONICUS, 2. Jahrhundert n. Chr.) Sie wird unter anderm hergestellt durch Zusatz von Pottasche zu auf Wasser geschmolzenem Wachs und gehört zu den haltbarsten Emulsionen. Sie bildete mit oder ohne Ölzusatz das Bindemittel der byzantinischen Wachsmalereien (sog. punisches Wachs; über dieses vgl. A. EIBNER. Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei). Die moderne typische Seifentempera enthält als emulgierende

Stoffe Fettseifen (Venetianerseife, Syntonosfarben). Das Eigelb ist als Farbenbindemittel schon im Altertum bekannt (PLINIUS). Es ist ferner das Bindemittel der Seccomalerei des GIOTTO auf der Wand und wurde bis zur Erfindung der VAN EYCK auch als Bindemittel für Tafelmalerei verwendet (mittelalterliche Temperamalerei). Das Emulsionsvermögen des Lecithins im Eigelb ist so groß, daß es sein gleiches Volumen an fettem Öl zu emulgieren vermag. So entstand die erwähnte moderne Eiöltempera. Da auch das Eigelb dem Faulen unterworfen ist, wurde ihm zur Konservierung Essig oder Feigenmilch zugesetzt, neuerdings Resorcin, α-Naphthol u. dgl. Alle Temperafarben mit Ausnahme jener aus Gummiöltempera tragen sich, ohne zu perlen, glatt auf Ölgrund auf. Doch erfordert Temperafarbe einen besonders hergestellten Malgrund (Temperagrund), dessen Wesen Magerkeit und schwache Saugwirkung ist. Temperafarben können mit Wasser verdünnt werden, ohne sich zu entmischen. Daher ist Temperamalerei in der Ausübung eine Wasserfarbentechnik, im praktischen Effekt nach dem Trocknen matte Ölmalerei. Die besonderen physikalischen Umstände des Auftrocknens wurden bereits erwähnt. Temperamalereien können mit Ölfarben übergangen werden. Diese gemischte Technik (VAN EYCK-Technik) hat sich bis heute erhalten.

6. Ölfarben, Ölharzfarben. Man unterscheidet Anstrich-, Dekorationsfarben und Künstlerfarben. Als Bindemittel für Anstrichölfarben im weitesten Sinne dienen entschleimtes Leinöl (Lackleinöl), Standöl (unter Luftabschluß eingedicktes Leinöl), Leinölfirnis und Öllacke. Zur Herstellung letzterer und von Emulsionsfarben wird häufig chinesisches Holzöl mitverwendet. Als Zusätze dienen Sikkative für schnell trocknende Farben, Wachs für Mattfarben. Verdünnungsmittel sind Terpentinöl und dessen Ersatzprodukte, Benzine, Borneonaphtha (Sangajol) u. dgl. Diese Farben werden größtenteils in fertigem Zustande geliefert und zur Verwendung mit Terpentinöl verdünnt. Zur Selbstherstellung dient noch die Reibplatte mit Läufer und die einfache Hausfarbmühle. Über technische Herstellung s. Bd. VI, 79. Ein besonders wichtiger Teil der Ölfarbenfabrikation ist die Herstellung der Öllacke (vgl. darüber unter Lacke, Bd. VII, 248).

Emailfarben sind Ölfarben, welche auf einer Vorgrundierung schon durch einmaligen Anstrich Glanz und Härte geben sollen, also als Ersatz für die Lackierarbeit zu dienen haben. Sie sind Öllackfarben mit starkem Harzzusatz oder Standölfarben (Zonkafarbe, Ripolin u. a.). Die Farbenbuchkommission hat auch bezüglich der Bindemittel Festsetzungen erlassen, so bezüglich der Öllacke dahin, daß Bernstein- und Kopallacke die durch die Namengebung gekennzeichneten Stoffe enthalten müssen. Diese Bestimmung wurde deshalb erlassen, weil sich diese Stoffbezeichnungen im Lauf der Zeit in Qualitätsbezeichnungen verwandelten, in dem Sinne, daß die Qualität der echten Lacke dieser Art auch mit Ersatzstoffen erreicht werden könne. Das System der Anwendung der Öllackfarben und Lacke in der Lackiererei dient dem Zweck der Erreichung größter Haltbarkeit der Arbeiten im Freien und bei Temperaturerhöhung. Es beruht auf der Notwendigkeit der Übereinanderlegung magerer, d. h. bindemittelarmer dünner Farblagen auf besonders vorbereitetem, schwach saugendem Grunde unter Abschleifen der einzelnen Farbschichten und der Schleiflacklage. Den Schluß der Arbeit bildet die Aufbringung des Schluß- oder Glanzlacks, der aus demselben Material zu bestehen hat wie das Bindemittel der Farbschichten. Grundgesetz ist also hier Übereinanderlegung gleichartiger Schichten. Das Schleifen dient zur Erzielung höchsten Glanzes des Schlußlackes durch Herstellung möglichst ebener Unterlage und zur Erreichung bester Verbindungsfähigkeit der einzelnen Farblagen untereinander. Dieses System hat sich in der mittelalterlichen Tafelmalerei im wesentlichen fortgesetzt und die Haltbarkeit dieser Werke wesentlich gefördert. Die im Lauf der Zeit aufgetretenen Ansprüche an realistische Darstellung (Impressionismus) führten zum Bruch mit diesem System.

Wachs- und Ölmalerei. Über die Entwicklung ist folgendes zu sagen:

Schon in homerischer Zeit bediente man sich des Wachses, gemischt mit harzigen Stoffen (Zopissa), in heißflüssiger Form und unter Auftrag mit harten Pinseln zum Schiffanstrich. Zur Polychromie der Cellen und Fassaden der Tempel und für Tafelmalerei verwendete man das punische Wachs (Beschreibung der Herstellung nach DIOSKURIDES), ein gereinigtes Bienenwachs, das, mit wenig Öl gemischt, mit den Farben verrieben wurde. Die erhaltenen Farbpasten wurden in der Bildmalerei mit dem cestrum, einem gezahnten, spatelartigen Metallinstrument, aufgetragen. Der fertigen Malerei wurde durch oberflächliche Schmelzung mittels des cauteriums (Kohlenpfanne) Festigkeit und Schmelz verliehen (O. DONNER, Die enkaustische Malerei der Alten). Im 2. Jahrhundert n. Chr. wurde die Emulgierbarkeit des Wachses durch Holzaschenlauge bekannt (SAMMONICUS). Die byzantinische rituelle Tafelmalerei bediente sich dieser Emulsion. Diese Malart ging in Griechenland im Lauf der Zeit in eine Wachs-Harzmalerei über. In Italien wurde noch im 13. und 14. Jahrhundert die Wachsfarbenmalerei ausgeübt (GIUNTA und ANDREA PISANO). Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde die alte byzantinische Wachsemulsionstechnik von BACHELIER, CALAU, CAYLUS u. a. wieder aufgenommen (angeblich punisches Wachs). Zu Beginn des 19. Jahrhunderts fand die Wachsmaltechnik Ausbildung zur sog. Wandenkaustik von MONTANBERT (Paris) und FERNBACH, ROTTMANN (München) durch Anwendung von Lösungen von Wachs und Bernsteinlack, Kautschuk in Terpentinöl, also weder eine Emulsionstechnik noch ein enkaustisches Verfahren. Hieraus entwickelte sich die einfachere, moderne, dekorative Wachsmalerei für Wand- und Tafelbild durch H. SCHMID, München, Enkaustik aus Fresko auf antiker Grundlage, München 1926. Die weitere Ausbildung der Tafelmalerei zu einem enkaustischen Verfahren fand durch HERMANN URBAN, München, statt. Vgl. Referate über diese Erfindungen auf dem 4. Farbentag in München 19. Februar 1928 im Bayer. Ind.- und Gewerbeblatt und Farben-Mitt. f. Malerei 1928. Für das Tafelbild war schon im Altertum neben der Enkaustik das Temperaverfahren mit Eigelb als Bindemittel bekannt (PLINIUS, Temperamumienporträts).

Im Altertum ist die Anwendung von Ölfarben nicht beglaubigt, obwohl von den trocknenden Ölen wenigstens Nußöl zur Verfügung stand. GERH. CREMER (Untersuchungen über den Beginn der Ölmalerei, Düsseldorf 1899) versetzt den Ursprung der Ölmalerei bzw. den einer Öl-Wachs-Terpentin-Malerei in das Altertum. Nußöl findet erst im frühen Mittelalter, u. zw. nicht als Farbenbindemittel, sondern als Vergoldermordant Anwendung. Früheste Nachrichten über Anwendung des Leinöls zur Herstellung von Farben für Anstrich auf Holz und Stein sowie für einfache dekorative Malerei im Norden stammen aus HERACLIUS, dem Luccamanuskript und der Schedula des THEOPHILUS (9. bis 11. Jahrhundert). Im 13. Jahrhundert ist die dekorative Malerei mit Leinölfarben auf der Wand in England und im 14. in Italien für das Tafelbild beglaubigt (EASTLAKE, Materials for a history of oil-paiting; C. DALBON, Les origines de la peinture à l'huile, Paris 1902). Hier erhielt sich die Temperamalerei bis ins 15. Jahrhundert. Weitere Verwendung fanden Ölfarben vor dieser Zeit zur Banner- und Schildmalerei, also dort, wo Wetterfestigkeit der Malerei verlangt wurde. Die Erfindung der Gebrüder VAN EYCK in Gent vom Jahre 1411, die nach der Beschreibung des VASARI (1550) die erste Einführung von Öllacken als Farbebindemittel für Tafelmalerei bedeutet, bezeichnet also weder den Beginn der Anwendung von Ölfarben überhaupt, noch in der Tafelbildmalerei. Die gemischte Manier der Untermalung mit Temperafarben und Übermalung mit Ölfarben hat sich lange forterhalten.

Die Ölfarben wurden bis zum Ausgang des Mittelalters in der Künstlerwerkstatt auf dem Stein gerieben. Die Herstellung lagerfähiger Künstlerölfarben (Blasenfarben) kam in Aufnahme, als die Malergilden und Werkstattschulen verschwanden und die Akademien Bildungsstätten wurden. Dem Künstler wurde damit viel Arbeit erspart, aber das Material entfremdet. Künstlerfarben unterscheiden sich von den Anstrichölfarben der anderen Verwendung entsprechend dadurch, daß sie nicht wie diese „streichfertig", d. h. dünnflüssig geliefert werden, sondern in Pastenform (pastose Ölfarbe, Zinntubenölfarben). Die Verdünnung nach Bedarf nimmt der Künstler vor. Die vom frühen Mittelalter bis zum 17. Jahrhundert bestandene Uneinheitlichkeit in der Zusammensetzung der Ölfarben für Kunstmaler als reine Ölfaben bzw. Öl-, Harz- und Balsamfarben hat sich bis zur Gegenwart erhalten. Wechselnde Ansichten über Vorzüge und Nachteile des fetten Öles als Hauptbindemittel überhaupt, sowie seiner einzelnen Arten (Leinöl oder Mohnöl) im besonderen und über die Wirkung der Harze und Balsame, endlich die Vornahme von Zusätzen und Rücksichten der Lagerfähigkeit (Wachs) haben dazu geführt, daß die ursprünglich einfachste Werkstattherstellung dieser Farben aus gebleichtem Leinöl verlassen wurde. Es besteht also gegenwärtig auch bezüglich der Bindemittel noch keine „Normalölfarbe" für Künstler.

Man unterscheidet jetzt in Deutschland im wesentlichen 4 Systeme. 1. Die ältere Ölwachsfarbe. 2. Die Ölwachsfarbe mit Zusätzen an langsam verdunstenden ätherischen Ölen (Copaivaöl). 3. Die Öl-, Wachs-, Harz-, Balsamfarbe des Systems MUSSINI der Firma SCHMINCKE & Co., Düsseldorf. 4. Die neueste reine wachslose Ölfarbe (Pelikanfarbe von G. WAGNER, Hannover, reine Ölfarbe von NEISCH, SCHMINCKE). Als Hauptbindemittel für weiße und helle Farben dienen Mohnöl oder Gemische aus diesem mit Leinöl. Bei vielen Fabrikaten wird letzteres nur für Farben verwendet, die das Trocknen stark verzögern (Elfenbeinschwarz u. dgl.); nur bei der vierten Art wird dem Leinöl der Vorzug gegeben. Neuerdings gewann in Künstlerkreisen die selbst geriebene Leinölfarbe wieder Anhänger. Die Bevorzugung des Mohnöls entstand nicht allein infolge seiner Farblosigkeit,

sondern auch wegen der besseren Vermalbarkeit dieser Farben gegenüber den zäheren Leinölfarben. Sie ist verursacht durch die geringere Viscosität des Mohnöls. Die Arbeiten von TÄUBER und der VERSUCHSANSTALT FÜR MALTECHNIK in München haben gezeigt, daß hier ein für die Haltbarkeit der Bilder bedenkliches Bindemittel zugunsten seiner angenehmen Eigenschaften beim Malen einem die Haltbarkeit der Bilder besser verbürgenden vorgezogen wurde (vgl. Techn. Mitt. f. Malerei 1928; A. EIBNER: Lein- oder Mohnöl, ein ungelöstes Problem, Techn. Mitt. f. Malerei 1929). Was die Wirkung der übrigen Bindemittelzusätze (Harze, Balsame, ätherische Ole) anbelangt, so ist Grundsatz, daß durch sie der natürliche Trockenvorgang des Öles nicht zu sehr beeinträchtigt werden darf. Insoweit sie aus maltechnischen und fabrikatorischen Gründen notwendig sind, darf daher jedenfalls ihre Menge das Maß nicht überschreiten, wodurch diese Beeinträchtigung eintritt. Sie besteht nicht nur, wie beim Wachs und den langsam trocknenden ätherischen Ölen (Copaivaöle), in Verzögerung des Trockenvorgangs, sondern auch in Veränderung der natürlichen Eigenschaften des verharzten fetten Oles (Linoxyn) hinsichtlich seiner Unlöslicheit in ätherischen Ölen und Alkohol, worauf sich das PETTENKOFFERsche Verfahren der Wiederherstellung alter Ölbilder gründet. (Über letzteres vgl. A. EIBNER: Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei, München 1928.) Seine Durchführung wird mehr oder minder erschwert, wenn durch zu starke Zusätze jener Bindemittel die normalen Löslichkeitsverhältnisse des Linoxyns geändert werden. Beim Wachs ist Überschreitung der Höchstmenge nicht zu befürchten, weil Zusätze über 10% die Ölfarbe bei gewöhnlicher Temperatur untraktabel machen würden. Die Ölfarbenstifte von J. RAFFAELLI (1903) enthielten dagegen zur Erzielung der nötigen Konsistenz größere Mengen Wachs und Talg. Daß hier die normalen Verwendungseigenschaften des trocknenden Öles nicht mehr vorhanden sind, liegt auf der Hand. Ferner deuten neueste Untersuchungen darauf hin, daß reichliche Verwendung gewisser ätherischer Öle mit Ausnahme des rektifizierten Terpentinöls besonders als Malmittel die erwähnten Nachteile erbringt. Was die Verwendung von Balsamen als Bindemittelbestandteile von Künstlerölfarben anlangt, so entstand sie ebenfalls aus dem Bestreben, die Menge und damit die Mängel des fetten Öles zu beschränken, und dem weiteren, Härte und Widerstandsfähigkeit der Malerei zu erhöhen. Wenn diese Zusätze zu Leinölfarben gemacht werden, erfüllen sie, wie die gewerblichen Öllackfarben in der Verwendung zeigen, den Zweck. Bei Mohnölfarben bringen sie, wie ermittelt wurde, eine Verbesserung seiner Eigenschaften hinsichtlich Beschränkung der Sprungbildung nicht hervor, erfüllen also hier den Zweck nicht. Wie TÄUBER und die genannte VERSUCHSANSTALT ermittelten, wird die Neigung der Mohnölfarben, beim Auftrocknen zu springen, weder durch Harz- noch Wachszusatz beschränkt. Zur künftigen Herstellung normaler Künstlerölfarben, sofern die fetten Öle in Betracht kommen, ist also die Ersetzung des Mohnöls durch Leinöl unerläßlich. Vorher wird dem Versuch nahezutreten sein, gewisse Eigenschaften des letzteren zu verbessern, um das erwünschte „Normalleinöl" zu erhalten (vgl. E. BERGER, Empirie der Wissenschaft in der Maltechnik; Münch. Kunsttechn. Blatt X, Nr. 17, 18 [1914]). Einst schien das fette Öl der Fichtensamen wegen seiner dem Leinöl ähnlichen Eigenschaften bei geringerer Viscosität, leichterer Bleichbarkeit und geringerem Vergilben im Dunkeln ein wertvolles Ersatzmittel für Leinöl zur Herstellung von Künstlerfarben zu werden. Seine Einführung in die Ölanstrichtechnik war während des Krieges nicht durchführbar. Jetzt ist sie nicht mehr dringlich. Außerdem haben weitere Untersuchungen ergeben, daß dieses Öl neben dem Kiefersamen- und Zirbelnußsamenöl außer ihrer schweren Beschaffbarkeit den Nachteil besitzt, mohnölartig aufzutrocknen. Die erwähnte Forderung, die maltechnisch wichtigen Eigenschaften des fetten Öles in der Ölfarbe durch fremde Zusätze nicht zu sehr zu ändern, bedingt auch sparsame Verwendung der Malmittel, soweit sie Bestandteile enthalten, welche diese Wirkung äußern, wie

langsam verdunstende ätherische Öle bei langsam trocknenden und Bleisikkative bei rasch trocknenden Malmitteln.

Bei den Ölfarben geben nicht nur die Bindemittel, sondern auch die Farbkörper dazu Anlaß, daß man von der Herstellung ganz verwendungsnormaler Ölfarben noch weit entfernt ist. Es wurde erwähnt, daß in der Freskomalerei das ungleichartige Verhalten der Farbkörper gegenüber dem Bindemittel sehr lästig auffällt. Ähnliche Erscheinungen verursachen diese bei den Ölfarben. Durch PETTENKOFER (Über Ölfarben, 2. Aufl., München 1912) wurde bekannt, daß der Ölverbrauch gleicher Gewichtsteile der einzelnen Farbkörper außerordentlich verschieden ist (von 12 Tl. bei Bleiweiß bis zu 270 Tl. bei Sienaerde). Hieraus allein ergibt sich eine Ungleichartigkeit des Verhaltens der einzelnen Ölfarben beim Trocknen und im späteren Verhalten, die noch nicht beseitigt ist (vgl. die neuesten Abhandlungen über „Ölverbrauch" in den Farbzeitschriften, unter anderen A. EIBNER, *Farben Ztg.* **34**, H. 12). Ferner bedingen die Unterschiede der Farbkörper in den *spez. Gew.* Ungleichartigkeit in bezug auf Lagerfähigkeit. Spezifisch schwere Farbkörper, die nicht wie etwa Bleiweiß, Bleiglätte, Mennige mit dem Öl in chemische Verbindung treten, setzen sich in den Tuben nach einiger Zeit unter Abscheidung des Öles ab. Man nennt diese Erscheinung das Ölen. Diesem wurde durch Wachszusatz begegnet, wobei man zugleich an Öl zu sparen glaubte. Diese Annahme erwies sich als unzutreffend (J. HORADAM), da Wachs die nötige Ölmenge erhöht. Ein weiterer durch die Farbkörper bedingter und zu Ungleichartigkeit der Tubenölfarben führender Nachteil ist ihre verschiedene Einwirkung auf den Trockenvorgang der fetten Öle. Es gibt Farbkörper, welche deren normale Trockenzeit verkürzen. Man nennt sie gute Trockner, wissenschaftlich Beschleuniger des Trockenvorgangs (Blei-, Kobalt-, Mangan-, Chromfarben; Katalysatoren). Andere verzögern ihn (Zinkweiß, Zinnober, Farblacke, die Schwarzfarben). Nur wenige äußern keine oder geringe Wirkung nach dieser Richtung. Der Künstler verlangt naturgemäß gleichzeitiges Trocknen aller Ölfarben neben- und übereinander. Dieser Forderung kann z. Z. auch deshalb nicht entsprochen werden, weil die das Trocknen beschleunigenden Farbkörper, besonders bei Mohnölfarben, in der Untermalung gleichen Einfluß auf die darübergesetzten Farben ausüben und dadurch den Frühschwundsprung bewirken. Durch den Wachszusatz wurden die Trockenzeiten der Ölfarben noch mehr auseinandergerückt, da er, wie erwähnt, das Trocknen verlangsamt. Die Abgleichung wurde durch Anwendung von Mohnöl oder Gemischen von Mohn- und Leinöl bei rasch trocknenden Farben und alleiniger Verwendung von Leinöl bei langsam trocknenden versucht. Dadurch wird aber mehr Mohnöl verwendet, als nützlich ist; außerdem beeinträchtigt der Wachszusatz den Erfolg. Die natürliche Abgleichung kann nur bei reinen Leinölfarben erzielt werden. Tatsächlich waren die Trockenzeiten bei den ersten reinen Leinölfarben der Firma G. WAGNER, Hannover, beträchtlich abgekürzt und abgeglichen. Inwieweit die Lagerfähigkeit hierunter leidet, ist nicht hinreichend bekannt. Daß die Anwendung der modernen Zinntuben nicht ganz ohne Nachteile ist, bzw. besondere Reinheit der Farbstoffe bedingt, zeigt das häufigere Vergrauen von Bleiweiß in der Tube. Es rührt von einem Gehalt an Bleizucker her, aus dem das Zinn metallisches Blei ausscheidet. Eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei Temperafarben auf. Es sind ferner gewisse katalytische Einflüsse des Zinns auf das Öl vorhanden, die zum Eindicken führen können. Dieses Metall ist ein schwacher Beschleuniger des Trockenvorganges fetter Öle. Ferner ist das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Farbkörper beim Reiben der Farben bekannt, das physikalische Ursachen hat und auch den Ölverbrauch beeinflußt. Schließlich sind Einflüsse der Korngröße auf die Verwendungsfähigkeit der Ölfarben zu erwähnen, die lange Zeit unbeachtet blieben. Nach Äußerungen technisch bedeutender Künstler darf die Kornfeinheit bei Ölfarben nicht über ein gewisses Maß hinausgehen, weil dadurch die Vermalbarkeit leidet. Die zu feine Verreibung heutiger Tubenölfarben

scheint aus der Aquarellfarbenfabrikation übernommen zu sein. Es ist zu erwähnen, daß in der Ölmalerei infolge des dickeren Auftrags zwingende Notwendigkeit nicht besteht, mit der Verteilung so weit zu gehen. GASPARETZ (Die Mikrochemie im Dienste der Kunstgeschichte, München 1909) wies nach, daß die Farbteilchen in mittelalterlichen Gemälden weit größer sind als in modernen: 8—12 μ gegen 0,1—0,3 μ. TÄUBER zeigte, wie erwähnt, daß zwischen den einzelnen Sorten desselben Farbkörpers Unterschiede bezüglich der Neigung der Ölfarbe zur Sprungbildung bestehen können. Es wurde ermittelt, daß die Ursache auf Korngrößenunterschieden beruht. Daher ist der physikalischen Beschaffenheit der Malerfarbstoffe auch bei der Herstellung von Tubenölfarben besonderes Augenmerk zuzuwenden. Gegenwärtig ist dieser Einfluß der Korngröße in der Technologie der Anstrichölfarben mehr beachtet als in jener der Künstlerfarben (hochdisperse Mennige).

Welche Bedeutung die Malgründe in bezug auf die Haltbarkeit der Malereien besitzen, wurde bei der Fresko- und Mineralmalerei erörtert. In der Ölmalerei ist sie nicht geringer. Daß Leinwand wegen ihrer Durchlässigkeit und ihres Verhaltens gegen Feuchtigkeit kein normal zu nennender Malgrund ist, hat PETTENKOFER (l. c.) gezeigt. Versuche, die Leinwand durch ein gleich leichtes, in großen Ausmaßen verwendbares und rollbares Material zu ersetzen, haben bisher praktische Erfolge nicht ergeben. Grundierungen sind die Zwischenschichten, welche die Bildschicht vom Malgrund trennen, diesen gegen jene isolieren und die Haltbarkeit der Malerei sichern sollen. Für Ölmalerei dient noch die sog. Ölgrundierung, d. h. eine auf die übliche erste Leimschicht aufgebrachte Lage magerer Ölfarbe (Halbkreidegrund). Als Farbstoff dient hier jetzt gewöhnlich Bleiweiß, als Bindemittel Mohnöl, weil Leinölbleiweiß im Dunkeln gilbt und diese Grundierungen daher nicht lagerfähig sind. Mohnölbleiweißgrundierung kann wegen der erwähnten Eigenschaften des Mohnöls nicht als normale Grundierung bezeichnet werden. Auch in der ersten Farblage, der Untermalung, dürfen weder das Öl noch die Farbkörper Veranlassung zur Störung des Trockenvorgangs der daraufgesetzten Übermalung geben, sei es, daß diese in der älteren schichtenweisen Auftragsart oder alla prima erfolgt. Erst wenn alle diese Umstände berücksichtigt werden, sind normale Ölfarben normal angewendet. Nach dieser Richtung erbrachte die neueste Zeit Abkehr vom Olgrund und Wiederannahme des Temperagrundes. Eine wesentliche Verbesserung des Leimgrundes durch HERMANN URBAN, München, erweckt gegenwärtig in Malerkreisen großes Aufsehen (URBAN-Leimgrund). Das Wesen dieser Neuerung ist Ersatz des katalysierend wirkenden Ölgrundes durch einen sonderartig hergestellten Leimgrund und der Ölfarbe durch dünn angewendete Wachsharzfarbe. Der Vorteil ist Wegfall des Gilbens und Springens der Bilder.

7. *Pastellfarben.* Die scheinbar bindemittellose Maltechnik mit Pastellstiften ist zwar eine verhältnismäßig junge Malart, doch soll sie schon von LIONARDO und DANIEL DU MONSTIER († 1646) angewendet worden sein. In Mode gebracht wurde sie von RAPHAEL MENGS, BOUCHER, ROSALBA CARRIERA, QUENTIN LATOUR u. a. im 18. Jahrhundert. Bei der Herstellung der Pastellstifte kommt kein Farbkörper ohne aufhellendes Weiß zur Anwendung, da das Pastell auf Helligkeit gestimmt ist. Man verwendete früher Gips oder Pfeifenerde, jetzt meist Schlämmkreide. Um den Stiften die nötige Festigkeit zu geben, werden die mit Wasser angeteigten Farbmischungen mit Tragantschleim als Bindemittel versetzt, dann die Stifte gerollt und bei mäßiger Temperatur getrocknet. Die Menge des Bindemittels wird so gewählt, daß die Stifte einerseits bei der Verwendung nicht zu leicht zerbrechen, andererseits sich auf dem Malgrund, grobkörnigem oder mit Bimssteinpulver gerauhtem Papier, leicht abreiben. Nach Fertigstellen wird dem Bilde durch Bestäuben mit einem Fixativ das Bindemittel nachträglich gegeben. Es darf kein Mittel von hohem Brechungsindex sein, weil sonst der Lüster des Pastells verlorengehen würde (Überfixieren); denn das Oberflächenlicht, welches das Pastell vor allen anderen Malereien auszeichnet,

würde dadurch schwinden, und die Töne würden nachdunkeln. Das Fixiermittel darf also nur wenig Klebstoff besitzen und muß größtenteils verdunsten. OSTWALD verwendet eine Lösung von Casein in Borax (vgl. OSTWALD, Malerbriefe; BUCHWALD, Chem.-techn. Bibl. Nr. 275). Wegen des starken Oberflächenlichtes der Pastellfarben ist diese Technik reine Deckfarbenmalerei; Lasurwirkung ist nicht erzielbar, auch Glanzwirkung schwieriger darstellbar als in anderen Techniken. Pastellfarben sind wegen der geringen Bindemittelmenge und der starken Aufhellung mit Weiß der Lichtwirkung stark ausgesetzt. Trotzdem findet man noch heutzutage gerade in dieser Technik eine große Anzahl lichtunechter Farben, wie Carmin, Chromgelbe und ältere Teerfarbstoffe. Zwei moderne Pastellfarbenreihen lieferten bei der Belichtung im Frühjahr nach 2 Monaten folgende Ergebnisse: Von der einen waren 40% verblaßt, 10% nachgedunkelt und 50% unverändert geblieben; von der anderen 31% verblaßt, 48% nachgedunkelt und 21% unverändert geblieben. Es besteht also Veranlassung, auch eine Normalfarbenreihe für Pastellmalerei auszugeben. Pastelle stellen keine auf dem Malgrund haftende, in sich zusammenhängende Schicht dar wie Aquarell-, Leim- und Ölfarbenbilder, die durch Zustandsveränderungen dieser Schicht springen und reißen oder abblättern könnten, sondern sind im wesentlichen als eine zusammenhanglose Nebeneinanderstellung von Farbkörnern zu betrachten, die durch das Fixiermittel örtlich gebunden sind. Wegen der geringen Menge und der Art des Bindemittels kommt hier auch Nachdunkeln nicht vor wie bei Ölbildern. Das Pastell ist daher trotz seiner Empfindlichkeit gegen Erschütterungen eine Malart, die unter der Vorraussetzung der Verwendung nur lichtechter Farbkörper alle übrigen Bedingungen an eine dauerhafte Malweise erfüllt. Diese Erwägung und die Vorzüge der Anwendung des Pastellstiftes gegenüber dem gefüllten Pinsel bewogen OSTWALD, die Übertragung des Pastells auf die Wand zu versuchen, um haltbare, also nicht springende und reißende und nicht abblätternde Wandmalereien herzustellen. Die Erprobung fand durch SASCHA SCHNEIDER statt. Auf einem in Seccomanier hergestellten Malgrund wird mit großen Pastellstiften gemalt. Die Fixierung erfolgt mit Casein-Borax-Lösung und nachfolgend mit essigsaurer Tonerde zur Gerbung des Caseins. Nach dem Trocknen wird das Bild zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit Paraffin eingerieben. Die Haltbarkeit derartiger Bilder soll befriedigend sein (vgl. W. OSTWALD, Monumentales und dekoratives Pastell, Leipzig 1912).

8. *Wetter- und Eisenschutzfarben* (s. auch Rostschutz): Das Gebiet der Malerfarben wird durch die Künstlerfarben nicht erschöpft. Die internationalen Bestrebungen zur Normung der Werkstoffe und der Verfahren ihrer Anwendung begannen nicht bei den Künstlerfarben, sondern bei den Anstrichfarben; jenen also, deren Anwendungen der Zerstorung durch die Atmosphärilien ausgesetzt sind, während Kunstwerke größtenteils unter günstigeren Erhaltungsbedingungen stehen, soweit sie nicht Fassadenmalereien sind. Die Frage, welche der gegenwärtigen Malarten die größte Haltbarkeit in Außenanwendung verbürgt, ist nicht nur vom Farbmaterial abhängig, sondern auch von der durch Farbe zu bedeckenden Flache. Daher ist die Vorfrage zu losen, ob Leinwand, Holz, Stein, Bewürfe, Eisen, normale Unterlagen für Farbenaufstriche sind, und die weitere, in welchen Graden die einzelnen Malarten wetterbestandige Werke liefern. Letztere ist also nicht ohne erstere lösbar. Die Richtung, wonach bei den einzelnen Techniken vorzugehen ist, wurde angedeutet. Jedenfalls sind die aus der Vergangenheit uberlieferten Haltbarkeitsmaßstäbe zu beachten. Hiernach kann das Fresko keine unbefriedigend haltbare Technik genannt werden; auch nicht die typische Käsekalktechnik. Bezüglich der Wachsfarbentechnik besteht zwar die Tatsache der altgriechischen Tempelfassadenenkaustik, in deren noch erhaltenen Resten das Wachs ebenso chemisch unverändert vorgefunden wurde, wie im Bindemittel enkaustischer Mumienportrats, die selbst glanzendes Zeugnis für die Haltbarkeit von Wachsfarbengemälden auf Holz sind. Diese Beweise gelten aber nicht für nördlich gelegene Länder und dort besonders nicht für Außenarbeiten. Daher ist die Haltbarkeit der Wachsmalerei in Ländern höherer Breiten nicht ohne weiteres gesichert. Das Wachs ist zwar chemisch außerordentlich widerstandsfähig, weil es keinen Oxydationsvorgang durchmacht wie die fetten Öle beim Trocknen; aber es ist von der Temperatur sehr stark abhängig, weil es bei höherer duktil und bei niedriger sprode ist. Wachsfarbenschichten können sich also im Winter bei Beanspruchung auf Elastizität vom Grunde unter Springen ablösen.

Besonders wichtig ist die Frage, wie sich nach diesen Richtungen Ölfarbe verhält. Die fetten Öle werden unter Aufnahme von Sauerstoff in chemischer Art, dann von Wasser in physikalischer zum Film. Gleichzeitig verursacht der Oxydationsvorgang der Verfilmung Stoffverluste durch Weggang gasförmiger Oxydationsprodukte. Diese und der Ruckgang der physikalischen Wasseraufnahme

des Filmes verursachen den Filmschwund, der zur Frühsprungbildung führen kann. Die Eigenart des Öltrocknens bringt es also mit sich, daß den Unterlagen Holz, Stein, Eisen, Wasser zugeführt wird, sei es durch den gequollenen Ölfarbfilm, sei es durch die Sprünge, die er nach einiger Zeit erhält. Der Schutz, den Ölfarbenanstriche den damit zu bedeckenden Flächen liefern, ist also kein absoluter. Die für Außenanwendung der Ölfarben auf Holz, Stein und Eisen üblichen Garantiezeiten kennzeichnen die Zeitgrenzen dieses Schutzes. Was hier für Ölfarben gilt, ist annähernd auf die jetzt üblichen Emulsionsfarben anwendbar, deren einer Bestandteil Lein- oder Holzöl, anderer ein Alkalicaseinat ist. Diese Farben vereinigen also die Vor- und Nachteile der Ölfarbe mit jenen der Caseinfarbe. Sie werden nicht wie die Käsekalkfarben auf dem feuchten Bewurf verwendet, sondern auf dem trockenen; sind also Seccotechniken. Ihre Anwendung an Fassaden ist jetzt fast unvermeidlich. Beim Öltrocknen ist jener Autoxydationsvorgang, der zum Film führt, zugleich die Ursache der nicht befriedigenden Haltbarkeit der Ölfarben in Außenanwendung. Daher ist das Linoxyn kein ideales Farbenbindemittel. Es ist zu versuchen, beim Öltrocknen den Betrag an Autoxydation herabzudrücken, um vom Ölfilm die anstrichtechnisch unangenehmen Folgen abzuwenden. Man hat erkannt, daß dies durch Standölkochen möglich ist, weil dadurch ein Teil des Autoxydationsvorganges bei der Verfilmung durch den Polymerisationsvorgang ersetzt wird. Daher sind die Standölfilme weniger hydrophil, weniger schwundfähig als die Filme frischer Öle. Sie vergilben außerdem weniger und runzeln fast nicht. Hauptaufgabe der künftigen Ölfarbentechnik ist der Eisenschutz durch Rostverhütung. Es gibt noch keine Rost- oder richtig Eisenschutzfarben gegen Rosten im Begriffssinne, weil es noch keine nicht hydrophile, nicht springende Ölfarbe gibt. Hier hat die Arbeit in allen Kulturländern eingesetzt. Als Ölfarbenersatzmittel trat vor einiger Zeit die Nitrocellulosefarbe auf. Die hier als Bindemittel dienenden Lösungen von Nitrocellulosen in organischen Lösungsmitteln haben einen ganz anderen und viel einfacheren Trockenvorgang als die fetten Öle. Hier erfolgt die Filmbildung nur durch Verdunsten des Lösungsmittels. Der ganze Vorgang der Autoxydation des fetten Öles mit den gekennzeichneten Verwendungsnachteilen fällt also hier weg. Die Nitrocellulosefilme sind kolloide Gebilde wie die Ölfilme. Sie sind härter als diese, weisen aber auch Nachteile auf. In Würdigung der anstrichtechnischen Bedeutung der Kenntnis der Verwendungsunterschiede der fetten Ölfilme und Nitrocellulosefilme vergab der Fachausschuß für Anstrichtechnik vor einiger Zeit die Aufgabe, diese Unterschiede zu erfassen. Sie liegen z. Z. in der Arbeit des Beauftragten H. WOLFF, Berlin: „Vergleichende Untersuchung über Öl- und Nitrocelluloselacke", H. 3 der Mitteilungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik im Verein Deutscher Ingenieure Berlin, Oktober 1929, vor. Verfasser stellt hier in 8 Sätzen die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen zusammen. Sie ergaben, daß auch hier das zu bedeckende Material eine Rolle spielt und daß absolute Überlegenheit der Nitrocelluloselackierungen gegenüber der Ölfarbe noch nicht ausgesprochen werden kann. Es besteht also die Aufgabe, das eine und das andere Material auf die höchstmögliche Verwendungsnorm zu bringen. Dann werden auch für die Lösung der alten Fragen der Kombination beider oder des Öles mit Natur- oder Kunstharzen sicherere Unterlagen schaffbar sein. Die Hauptaufgabe bleibt einstweilen die weitere Erforschung des Vorganges des Öltrocknens. Vgl. A. EIBNER: Das Öltrocknen ein kolloider Vorgang auf chemischer Grundlage, Berlin 1929. Zum Ausbau dieser Kenntnis ist es nötig, eine Reihe der über das Öltrocknen noch vorhandenen Hypothesen zu revidieren. Dann wird auch die Frage der Verwendungsunterschiede der einzelnen Öle, wie Lein- und Holzöl, Mohnöl u. dgl., restlos lösbar sein. Diese Untersuchungen sind Gegenstand der vom Fachausschuß für Anstrichtechnik vergebenen Forschungsaufgaben über fette Öle. Eine weitere hat sich mit der Frage der Zweckmäßigkeit des Farbenspritzverfahrens gegenüber dem alten Streichverfahren zu beschäftigen. Vgl. die Veröffentlichungen von E. NETTMANN in Zwanglose Mitteilungen des Fachausschusses für Anstrichtechnik. 1928. Zu einem wichtigen Kriterium der Verwendungsunterschiede der fetten Öle und Ölfarben sind in den letzten Jahren die Verfahren der Kunst-, Kurz- oder Schnellprüfung geworden, da der Freilage- oder Naturversuch sich als zu lange dauernd erwiesen hat, um die Ölfarbennormung in absehbarer Zeit durchzuführen, und weil außerdem der Freilageversuch zu viele unsichere Faktoren einschließt, wie Abhängigkeit von der Jahreszeit und dem Ort der Anstellung u. dgl. Über Kunstversuche vgl. A GARDNER-SCHEIFELE: Untersuchungsmethoden und in Farbenzeitung **1927**, **1928**. Es besteht die Aufgabe, einen den praktischen Anforderungen entsprechenden Kurzprüfungsapparat zu konstruieren.

Literatur: Ältere, in A. EIBNER, Malmaterialkunde. Berlin 1909; Über fette Öle. München 1922; Entwicklung und Werkstoffe der Wandmalerei. München 1926; Entwicklung und Werkstoffe der Tafelmalerei. München 1928. — E. STOCK, Die wichtigsten Malerfarben. Ihre Gewinnung, Verwendung und Prüfung. München 1925. — Derselbe, Öle, Firnisse, Lacke und Sikkative im Gewerbe des Malers. München 1926. — ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation. 4. Aufl. Berlin 1930. — SEELIGMANN-ZIECKE, Handbuch der Lackindustrie. Berlin 1930. — H. WAGNER, Die Körperfarben. Stuttgart 1927. — JOH. SCHEIBER, Lacke und ihre Rohstoffe. Leipzig 1926. — GARDNER-SCHEIFELE, Untersuchungsmethoden. Berlin 1928. *A. Eibner.*

Mallebreïn (KREWEL & Co., Köln) ist reine 25%ige wässerige Lösung von Aluminiumchlorat, das wie Kaliumchlorat als Gurgelwasser Verwendung findet. *Dohrn.*

Malonsäure (Methandicarbonsäure), $CH_2(CO_2H)_2$, von DESSAIGNES (*A.* **107**, 251 [1858]) bei der Oxydation der Apfelsäure zuerst erhalten, bildet trikline Tafeln vom *Schmelzp.* 135,6°. 100 *cm*³ der wässerigen Lösung enthalten bei 20° 73,5 Tl. Säure, 100 Tl. der ätherischen Lösung bei 10° 7,7 Tl. Säure. In Alkohol löst sie sich leicht. Charakteristisch ist ihr Calciumsalz, das in kaltem Wasser fast unlöslich

ist. Zur Darstellung setzt man Chloressigsäure mit Natriumcyanid zur Cyanessigsäure um und verseift letztere.

Die Herstellung der Cyanessigsäure ist bereits Bd. III, 655, beschrieben. Zur Verseifung kocht man die Reaktionsmasse mit der berechneten Menge Natronlauge, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann fällt man mit 25%iger Calciumchloridlösung das Calciummalonat aus, das man in üblicher Weise mit Oxalsäure zersetzt u. s. w. Nach dem *D. R. P.* 362 538 von H. STAUDINGER läßt sich die Verseifung auch mit Kalkmilch (1/2 *Mol.*) durch Erhitzen unter Druck auf 150° durchführen, wobei sich das unlösliche Calciumsalz ausscheidet.

Der Diäthylester der Malonsäure ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit vom *Schmelzp.* −49,8°; *Kp* 198,4°; Kp_{13} 88−89°; D^{15}_{15} 1,061.

Zur Darstellung des Esters leitet man in ein Gemisch von 20 Tl. Calciummalonat und 250 Tl. absolutem Alkohol Chlorwasserstoff ein und trägt in dem Maße, wie das Salz in Lösung geht, noch weitere 80 Tl. ein. Die mit dem Gas gesättigte Flussigkeit wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand ausgeäthert und die Lösung fraktioniert. Über die technische Herstellung s. Bd. III, 655. Die Gewinnung des Esters durch Erhitzen von Oxalessigester (*B.* 27, 792, *D. R. P.* 427 856) dürfte ohne technische Bedeutung sein.

Quantitative Bestimmung der Malonsäure durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung s. DURAND, *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 968; quantitative Abscheidung als Bariumsalz s. COUTELLE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 73, 76.

Malonsäure findet keine technische Verwendung; der Diäthylester dagegen ist das Ausgangsmaterial für Diäthylbarbitursäure und andere Schlafmittel (Bd. III, 635 ff.).

F. Ullmann (G. Cohn).

Maltose, Malzzucker, Glucosido-α-4-glucose mit Milchzucker (Bd. VII, 595) isomer, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, von DUBRUNFAUT 1847 als selbständige Zuckerart erkannt, krystallisiert in feinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, die bei 95° im Vakuum ihr Krystallwasser abgeben. $[\alpha]^{20}_{D} + 137°$ ($c = 2-20$). Sie reduziert FEHLINGsche Lösung, u. zw. 2/3 so stark wie Glucose, wird durch Alkalien leicht zersetzt und von verdünnten Säuren unter ausschließlicher Bildung von Glucose gespalten. Maltose wird von Bierhefe und Hefepreßsaft leicht und vollständig vergoren, u. zw. durch die Maltase, welche die Maltose in 2 *Mol.* Glucose spaltet (Bd. V, 163). Diastase und Invertin sind nicht geeignet, dieselbe Spaltung herbeizuführen. Maltose stellt den gärungsfähigen Zucker der Kartoffel und Branntweinmaischen sowie der Bierwürzen (Bd. II, 343) dar. Sie entsteht aus der Stärke durch Einwirkung von Malzdiastase, aus d-Glucose durch Emulsin. Öfter hat man sie in Vegetabilien, in der Sojabohne, in den Blättern von Tropaeolum majus u. s. w. gefunden.

Während Stärke durch Säuren quantitativ zu Glucose hydrolysiert wird, wird sie durch Enzyme nur bis zu dem Disaccharid abgebaut und ist, da auch dieser Prozeß nahezu vollständig verläuft, das bestgeeignete Ausgangsmaterial zur Darstellung der Maltose.

Man verarbeitet 1 *kg* Kartoffelstärke zu 10 *l* Kleister und digeriert ihn mit einem filtrierten Aufguß von 200 *g* Darrmalz in 1 *l* Wasser 1h bei 57−60°, filtriert dann, dampft zum dünnen Sirup ein und fällt Dextrine durch Alkohol aus. Durch wiederholtes Eindampfen des Filtrats und erneute Behandlung mit Alkohol gewinnt man schließlich Sirupe, welche zur Krystallisation gebracht werden können Vgl. auch M. FALCH, *Ztschr. ges. Brauw.* 43, 281 ff. Über die Herstellung von Speisesirupen aus stärkehaltigen Produkten mittels Malzes und Hefe s. *A P.* 1 722 775 [1926] von FLEISCHMANN CO., New York.

Zum Nachweis der Maltose dient das Maltosazon (*Schmelzp.* 218°), zur quantitativen Bestimmung das optische Drehungsvermögen und das Kupferreduktionsvermögen.

So groß die Wichtigkeit der Maltose für die Gärungsgewerbe ist, so gering ist die Bedeutung der reinen Substanz, die als solche bislang keine praktische Verwendung gefunden hat. Sie ist ein Bestandteil des Malzextraktes und der damit gewonnenen Arzneimittel, der diastatischen Malzextrakte (Bd. III, 653), und wurde zur Herstellung von Präparaten für die Indigogärungsküpen (*D. R. P.* 356 411 *M. L. B.*) vorgeschlagen.

Literatur: KUHN, *A.* 443, 1 [1925]. – PRINGSHEIM und LEIBOWITZ, Zuckerchemie, Leipzig 1925.

F. Ullmann (G. Cohn).

Maltosellol (GEHE & Co.), eine Zubereitung aus Lebertran, Malzextrakt, Kakao, Lecithin.

Dohrn.

Maltyl (GEHE & Co.) ist ein trockener Malzextrakt mit 88% löslichen Kohlenhydraten.

Dohrn.

Malz ist die Bezeichnung für gekeimte Gerste, im übertragenen Sinn auch für andere gekeimte Getreidekörner, in denen ein Ferment (Diastase) enthalten ist, das Stärke in Zucker verwandelt (s. Äthylalkohol, Bd. **I**, 761; Bier, Bd. **II**, 320).

Ullmann.

Malzextrakt s. Bd. **V**, 454, diastatischer, Bd. **III**, 653.

Literatur: K. A. WENIGER, Die Fabrikation von Malzextrakt, Verwendung in der Textilindustrie, Bäckereigewerbe, zu Nährmittelzwecken. Berlin 1925. – J. WEICHHERZ, Die Malzextrakte. Berlin 1928.

Ullmann.

Manchesterbraun (*Geigy*), GG (*I. G.*) ist gleich Bismarckbraun R, Bd. **II**, 395.

Ristenpart.

Mangan, *Mn*, Atomgewicht 54,93, ist ein silbergraues, sehr sprödes Metall, das im Bruch häufig schöne, regenbogenartige Anlauffarben zeigt, sich an der Luft aber nicht verändert. Es ist ungemein politurfähig. *Schmelzp.* 1247°; *Kp* 1900°; Kp_1 unterhalb des *Schmelzp.* Über die Destillation des Mangans s. H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **142**, 425 [1906]. *D* 7,153. Seine spezifische Wärme zwischen 13 und 97° beträgt 0,1332. Im Stickstoffstrom erhitzt, verbrennt es bei 1210–1220° mit stark rauchender Flamme zu einer grauschwarzen Masse (Nitride?) (W. C. HERÄUS, *Ztschr. Elektrochem.* 8, 185 [1902]). Das Handelsprodukt hat einen Gehalt von 97%. Der Rest ist etwa 1% Eisen, etwas Silicium, Aluminium u. a. m. Durch Kohlenstoff (Mangancarbid) werden die Eigenschaften des Metalls wesentlich modifiziert. Mangan wird von Wasser in der Kälte sehr langsam, in der Hitze schneller angegriffen. Es löst sich in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zum Chlorür, in Salpetersäure unter Stickoxydentbindung zum Nitrat. Kalte *konz.* Schwefelsäure greift es nicht an; heiße löst es schnell unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Mangan verbindet sich direkt mit Phosphor, Chlor, Brom und Schwefel, desgleichen mit Silicium und Kohlenstoff. Im Ammoniakstrom erhitzt, wird es unter Aufnahme von Stickstoff spröde; in Schwefeldioxyd verbrennt es, in Schwefelmangan und Manganoxydul übergehend. In feiner Verteilung reagiert es mit Kohlenoxyd zu Manganoxydul und amorphem Kohlenstoff. Es fällt Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, Kupfer, Zink, Cadmium, Eisen, Kobalt, Nickel und Chrom aus ihren Lösungen aus, während es selbst von keinem andern Metall aus seiner Lösung ausgeschieden wird.

Geschichtliches. Die Geschichte des Mangans hängt eng mit der des Braunsteins zusammen. PLINIUS erwähnt mehrfach den Braunstein und seine Anwendung bei der Glasbereitung. Er unterscheidet ihn deutlich als schwarze „weibliche" Abart vom Magneteisenstein, dessen magnetische Eigenschaften ihm abgingen. Im Mittelalter bezeichnete man dann den Braunstein als Magnesia nigra (Pseudomagnes, falscher Magnet), den Magneteisenstein mit Magnes oder Magnesius lapis. Bei BASILIUS VALENTINUS kommt der Name Braunstein erstmalig vor. Man wendete ihn aber auf alle oxydischen Manganerze an, weil sie auf Tongeschirren eine braune Glasur bildeten, und hielt sie für Eisenerze. Die Glasmacher nannten die Erze Manganes (Lapis manganensis, vielleicht von μαγγανίζω abgeleitet, weil sie das von Eisenoxyd gefärbte Glas entfärbten; Glasseife). Erst 1740 zeigte POTT, daß der Braunstein kein Eisen enthält. Weiter wiesen KAIM und WINTERL 1770, SCHEELE und BERGMANN 1774 darauf hin, daß der Braunstein ein neues Metall enthalten müsse. SCHEELE klärte in einer klassischen Arbeit die Natur des Minerals völlig auf. Von ihm angeregt, isolierte GAHN 1774 das Manganmetall. Es wurde in Deutschland zunächst Braunsteinmetall oder -könig genannt, in anderen Ländern Magnesium, später 1778 von den Franzosen Manganesium, eine Bezeichnung, die BUTTMANN zu Mangan abkürzte. KLAPROTH führte letzteren Namen weiter ein.

Von den Darstellungsverfahren wurde das aluminogenetische (GOLDSCHMIDT 1894) von großer technischer Bedeutung. Doch muß darauf hingewiesen werden, daß die Reduktion der Manganoxyde durch Aluminium schon vorher als GREENE und WAHL-Prozeß (*D. R. P.* 70773; *Journ. Soc. chem. Ind.* 12, 361 [1893]) bekannt war. Der erste, der Ferromangan im großen darstellte, war C. PRIEGER, Wiesbaden (1862). 1873 wurde die Erzeugung von Spiegeleisen im Hochofen bereits von mehreren Eisenhütten ausgeübt. Von den Verbindungen des Mangans verdient das Kaliumpermanganat eine besondere Erwähnung. Seine Geschichte s. unter Manganverbindungen.

Vorkommen. Manganverbindungen sind oft als färbendes Prinzip weit verbreitet. Sie finden sich wohl in allen Eisenerzen und in vielen Silicaten. In kleiner Menge findet sich Mangan im Meereswasser, in vielen Mineralwässern und namentlich eisenhaltigen Brunnenwässern des Flachlandes, im Wasserleitungswasser, in der

Asche zahlreicher Pflanzen (Zuckerrüben, Mohrrüben, Linsen, Erbsen, Spargel, Obst, Kakao, Kaffee, Tee, Tabak). Nach F. W. CLARKES (*Chem. News* **61**, 31; *Jahrber. Chem.* **1890**, 414) enthält die 10 Meilen dicke Oberflächenrinde der Erde 0,08% Mangan, mit Einrechnung des Ozeans und der Lufthülle 0,07%.

Die wichtigsten Manganerze, von denen die MnO_2-haltigen meist unter dem Namen Braunstein zusammengefaßt werden, sind:

1. Pyrolusit, Weichmanganerz, MnO_2. Krystallisiert rhombisch in kurzen Säulen oder langen Spießen; meist derb, trauben- und nierenförmig, faserig, deutlich spaltbar, dunkelstahlblau bis helleisenschwarz. *D* 4,7–5. Eine Abart ist der wesentlich härtere Polianit; *D* 4,83–5,06. Vorkommen für sich oder mit anderen Manganerzen zusammen in Thüringen, Westfalen, im Erzgebirge, in gewaltigen Mengen im Kaukasus, in Spanien, in der Bukowina, in Niederländisch-Indien, in Britisch-Indien, in Chile und Brasilien. In letzterem Lande findet sich das Erz besonders in Minas Geraes und Matto Grosso.

Die kaukasischen Manganerze liegen im Gebiet der Räterepublik Georgien, 700–1000 *m* über dem Schwarzen Meere, etwa 200 *km* von den Hafen Peti bzw. Batum entfernt, am Flusse Kwirila bei Tschiaturi in einer Mächtigkeit bis zu 0,8 *m* abbauwürdig unter einer Oberfläche von etwa 130 km^2 Sie enthalten durchschnittlich 50% *Mn*, 6–8% SiO_2, 0,12–0,17% *P*. Wichtig sind auch die Erze des Nikopol-Gebietes am Unterlauf des Dnepr (*Chemische Ind.* **1927**, 631). Auch im Gouvernement Jelisawetpol und Tiflis sind bedeutende Lager, die aber noch nicht abgebaut werden.

2. Manganit, Graubraunstein, $Mn_2O_3+H_2O$. Krystallisiert rhombisch, u. zw. stets säulenförmig, ferner in stengligen, faserigen, auch körnigen Gebilden; sehr vollkommen spaltbar, im Bruch uneben. Farbe dunkelstahlgrau bis fast eisenschwarz, oft bräunlichschwarz, von unvollkommenem, aber starkem Metallglanz. *D* 4,3–4,4. Geht an der Luft allmählich in Manganoxyd und Pyrolusit über. Vorkommen in Thüringen, im Erzgebirge, in der Bukowina, in Steiermark, Schweden, Norwegen und Schottland. Einige Manganitsorten eignen sich ihres geringen Eisengehalts wegen für die Glasfabrikation. Manganit ist nächst dem Pyrolusit das wichtigste Manganerz.

3 Psilomelan, Hartmanganerz, ist eine Verbindung von Baryt oder Kali, seltener von anderen Basen, mit Mangandioxyd. Je nach dem Vorherrschen der einen oder der anderen Base unterscheidet man Baryt- oder Kalipsilomelane; in vielen Psilomelanen trifft man beide Basen gleichzeitig an. Die Form ist traubig, nierenförmig, stalaktitisch (schwarzer oder Manganglaskopf), die Farbe eisenschwarz bis bläulichschwarz, glänzend, schimmernd bis matt, der Bruch muschelig bis eben. *D* 4,1–4,2. Vorkommen neben anderen Manganerzen in Thüringen, im Erz- und Fichtelgebirge, im Harz, in Bosnien neben Braunit in bedeutenden Mengen (45–50% *Mn*), in Mähren, ferner in Spanien (bei Ciudad Real). Fast unerschöpfliche Manganerze in Britisch-Nordborneo an der Marudubai (mit 50,4% *Mn*; *Chem Ztrbl* **1906**, I, 658). Neuerdings von besonderer Bedeutung die enormen Lager in Südafrika, wo Psilomelan neben Braunit vorkommt.

4. Braunit, Hartbraunstein, Hartmanganerz, Mn_2O_3, krystallisiert tetragonal, pyramidal spaltbar, derb, dunkelbraunlichschwarz bis eisenschwarz *D* 4,73–4,90. Manche Varietäten enthalten Baryt und Kieselsäure. Vorkommen in Thüringen, Westfalen, Westerwald. Große Vorkommen in Britisch-Indien.

5. Hausmannit, Glanzbraunstein, schwarzer Braunstein, Mn_3O_4. Tetragonale Pyramiden, auch derb, krystallinisch-kornig, ziemlich vollkommen spaltbar, eisenschwarz, von starkem Metallglanz, *D* 4,7–4,8. Massenhaftes Vorkommen in Schweden mit mindestens 36%, meist wesentlich mehr *Mn* (bis 59%).

6. Wad, Manganschaum, von wechselnder Zusammensetzung, etwa $MnO+Mn_2O_3+3H_2O$, worin das *MnO* zum Teil durch Baryt, Kalk und Kali vertreten ist. Derb, knollig, nierenförmig, stalaktitisch, ferner faserig, feinschuppig, schaumähnlich und erdig, sehr weich; braun bis schwarzbraun; schwach glänzend, schimmernd bis matt. *D* 2,3–3,7 Vorkommen im Harz, Thüringen, England.

7 Manganspat, Rosenspat, Himbeerspat, Rhodochrosit, Dialogit, Mangancarbonat, $MnCO_3$, krystallisiert rhomboedrisch, auch kugelig, nierenförmig, stengelig bis derb, rosenrot bis himbeerrot, oft bräunlich infolge von Verwitterung. *D* 3,3–3,6. Vorkommen im Harz, in Steiermark, Ungarn, England (in großen Mengen, mit 20–30% *Mn*), Colorado.

Über sonstige Manganmineralien s. GROTH, Übersicht der Mineralien, 4. Aufl. 1896.

Etwa 92–95% aller Manganerze und manganhaltigen Eisenerze finden im Hüttenwesen zur Herstellung von Eisenlegierungen (Spiegeleisen, Ferromangan) Verwendung, der Rest (hauptsächlich Erze mit mehr als 60% MnO_2) in der chemischen Industrie (Chlor und Chlorkalk, Manganate und Permanganate und sonstige Salze, Sikkative, Glasfabrikation). In der Stahlindustrie (der gewöhnliche Stahl enthält

0,4–1% *Mn*) kommen natürlich nicht nur die eigentlichen Manganerze (mit mindestens 30–50% *Mn*) zur Verwendung, sondern auch die manganreicheren Eisenerze, wie manche Spateisensteine u. a. m. Man unterscheidet Manganerze mit mehr als 30% *Mn*, Eisenmanganerze mit 12–30% *Mn* und manganhaltige Eisenerze mit weniger als 12% *Mn*.

Gewinnung des Mangans. Das kohlenstofffreie Mangan wird aluminogenetisch aus einem der Zusammensetzung $2MnO+MnO_2$ entsprechenden Gemisch von Manganoxydul und Mangandioxyd gewonnen, wie es Bd. **I**, 324 beschrieben worden ist.

Von neueren Verfahren beschreibt *D. R. P.* 391 594 (*Griesheim*) die Elektrolyse von Mangansalzlösungen unter Zusatz von Ammonsalzen, wobei man kompakte oxydfreie Bleche erhalten soll. – Sehr reines Mangan erhält man in kleinen Mengen aus Rohmangan durch Destillation und Kondensation in zwei aufeinandergestellten Magnesiatiegeln, bei hohem Vakuum und Erhitzen durch Hochfrequenzinduktionsofen (Walter, Kriwbok, Friauf, Metal Industry New-York 27, 71 [1929]).

Über die wichtigsten Manganlegierungen, Spiegeleisen s. Bd. **IV**, 248, und Ferromangan, Bd. **IV**, 249, 313.

Anwendung. Weder kohlenstoffhaltiges noch kohlenstofffreies (aluminogenetisches) Mangan findet als solches Verwendung. Letzteres dient aber zur Herstellung von Legierungen (Bd. **VII**, 469). Über die Verwendung von Ferromangan s. Bd. **IV**, 314.

Analytisches. Bestimmung des Mangans in Manganerzen, Stahl, Ferromangan s. Bd. **IV**, 292.

Statistisches. Die gewaltige Entwicklung der Stahlindustrie hat eine riesenhafte Steigerung des Bedarfs an Mangan zur Folge gehabt. Die meisten Stahl erzeugenden Länder sind auf die Einfuhr fremder Manganerze angewiesen. Der gegenwärtige Bedarf an Manganmetall kann unter Berücksichtigung einer Welterzeugung an Stahl von etwa 110 Million. *t* auf 1,25 Million. *t* geschätzt werden, die etwa 2,5 Million. *t* Erz entsprechen. In die Deckung des Weltbedarfs an Manganerzen teilen sich z. Z. hauptsächlich Rußland, Indien, Westafrika und Brasilien. Als im Anfang des 20. Jahrhunderts die Manganerze und manganhaltigen Eisenerze des Siegerlandes, Schwedens und Spaniens nicht mehr ausreichten, hatten die Kaukasuserze fast ein Monopol auf dem internationalen Manganerzmarkt.

Produktion von Manganerzen in 1000 *t* (*Chem. Ind.* **1927**, 1237).

Jahr	Weltproduktion	Indien	Westafrika	Brasilien	Frankreich	Deutschland	Ver. Staaten	Japan	Rußland
1913	2272	815	43	122	7,6	–	4,0	17,7	1234
1920	1730	736	7	446	10,1	7,2	94,4	5,4	5
1921	1200	679	66	271	1,9	3,3	13,5	3,8	28
1922	1700	474	139	335	5,1	5,4	13,4	4,4	192
1923	2200	695	233	232	5,9	10 0	31,5	5,4	237
1924	2400	803	–	156	3,6	3,5	56,5	7,5	492
1925	2700	839	338	307	3,1	0,1	78,3	11,8	507

Die Weltproduktion (*Chemische Ind.* **1928**, 1202) an Erzen mit 30% *Mn* und darüber wird für 1926 mit etwa 3 32 Million. *t* angegeben Davon entfallen auf Rußland 40%, Indien 30%, Goldküste 11%, Brasilien 8%, Ägypten 4%, weiters 1,4% auf die Vereinigten Staaten, Spanien 1,3 und China mit 1,3 und 3% auf 20 verschiedene Länder.

Verbrauch in Prozenten der Weltproduktion: Vereinigte Staaten 22, Frankreich 17, England 10, Belgien 8, Deutschland 6, Japan 2, Italien 2. Nach Revista de Credito (*Chem. Ind.* **1929**, 884) soll dagegen der jährliche Weltverbrauch nur rund 2 Million. *t* betragen. Weitere, zum Teil abweichende Angaben über Förderung und Verbrauch: E. Krenkel, Die Manganerzlagerstätten der Erde (*Naturwiss.* 18, 553 [1930]). Über den Welthandel in Manganerzen s. *Chem. Ind.* **1930**, 1167. *W. Siegel* (*G. Cohn*).

Manganfarben haben mit Ausnahme von Umbra keine erhebliche technische Bedeutung.

1. ***Chrombraun,*** basisches Manganochromat, s. Bd. **III**, 394.

2. ***Manganbraun,*** Mineralbister, Manganbister, ist Manganoxydhydrat. Das natürlich vorkommende Hydrat des Manganoxyds, der Manganit, $Mn_2O_2(OH)_2$ oder $MnO\cdot OH$, wird nicht als Farbe benutzt, wohl aber ein künstlich dargestelltes Hydrat. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, das bei 120° noch kein Wasser verliert, bei höherer Temperatur aber in schwarzes Manganoxyd übergeht. Man erhält Manganbraun, wenn man Manganchlorürlösung, herrührend von der Chlordarstellung (Bd. **III**, 212, 214), mit Natronlauge fällt und den Niederschlag der oxydierenden Wirkung der Luft aussetzt. Man kann die Fällung auch mit Chlorkalklösung und Kalkwasser vornehmen, um schneller

zum Ziel zu gelangen. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure und mit Wasser gewaschen. Durch Fällung der Manganchlorurlösung mit Mononatriumchromat erhält man das Produkt als sehr fein verteiltes, fast schwarzes Pulver. Manganbister wird als solches verwendet. In der Färberei und Druckerei erzeugt man es meist auf der Faser selbst, indem man sie mit Manganchlorür tränkt und mit Natriumchromat oder Permanganat nachbehandelt. Durch Einwirkung von Anilinsalz geht die Farbung in ein Schwarz über (Bd. **III**, 752, 815).

Die Bezeichnung Bister wird auch, u. zw. vorwiegend, für eine aus Buchenholzruß hergestellte Wasserfarbe verwandt.

3. Mangangrün, BOTTGERS Grün, Kasselergrün, Rosenstielgrün, ist ein Zersetzungsprodukt des Bariummanganats (Bd. **II**, 110).

4. Manganviolett, Nürnbergerviolett, Permanentviolett. Unter dieser Bezeichnung gehen Produkte verschiedener Herstellungsart, fur die auch verschiedene Zusammensetzung bzw. Konstitution angegeben werden. Die ursprüngliche ziemlich umständliche Herstellung (vgl. PH. BARBIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 1054 [1902]) ist in neuerer Zeit vereinfacht worden (*I. G., D. R. P.* 344 156 [1920]). Der durch Zusammenschmelzen von Mangandioxyd, Ammonphosphat und Phosphorsäure in einem Arbeitsgang gewonnene Farbkörper ist Ammonium-Mangani-Pyrophosphat. Ausgezeichnet durch seinen reinen leuchtenden Farbton und seine vollkommene Lichtechtheit, eignet es sich fur alle Zwecke der Olmalerei und Lackiererei ebenso wie für den Tapetendruck. Als Ammoniumverbindung ist es naturgemäß alkaliempfindlich und kommt daher für Freskomalerei und als Zementfarbe nicht in Frage.

5. Manganweiß, Mangancarbonat, $MnCO_3$, kommt natürlich als Manganspat vor. Das als Farbe benutzte Produkt enthält mehr oder weniger Wasser und wird künstlich dargestellt. Es ist ein schneeweißes, zartes und luftbeständiges Pulver, hergestellt durch Fällen von Manganchlorurlauge mit Sodalösung. Zunächst fällt man durch eine geringe Menge Soda das vorhandene Eisen aus, aus dem Filtrat alsdann das Mangancarbonat als flockigen, bald pulvrig werdenden Niederschlag. Ein Überschuß von Soda muß vermieden werden, da er zur Ausfallung von Manganoxydulhydrat führt, das sich an der Luft bräunt und die Ware unverkäuflich machen würde. Eben dieses mischt sich bei, wenn man bei der Fällung nicht ganz bestimmte, praktisch ausgeprobte Konzentrationen innehalt (L. JOULIN, *Bull. Soc. chim. France* [2] **19**, 338 [1873]). Als Farbe von geringer technischer Bedeutung.

6. Umbra, Kastanienbraun, Samtbraun, Mangansamtbraun, sind durch Verwitterung aus manganhaltigen Eisenerzen hervorgegangene Mulme, die in rohem oder geschlämmtem Zustande hellrötlichbraun bis grünlichbraun, gebrannt lebhaft rotbraun bis tiefdunkelbraun gefärbt sind und den Ockern ähnliche Deckkraft besitzen. Sie finden sich in fast allen Ländern der Erde, in Deutschland besonders in Thüringen, am Harz und Rhein, in Bayern, im Elsaß; vorzügliche grünliche Sorten in Sizilien und Cypern, Fundorte, nach denen sie auch benannt werden. Ferner liefern Kleinasien und Holland gute Qualitäten. Ebenso wie der Farbton, schwankt die Zusammensetzung erheblich. Durchschnittswerte: 7–14%, Mn_2O_3, 25–35% Fe_2O_3, 7–14% Al_2O_3, 20–30% SiO_2, 4–8% $CaCO_3$, 10–17% Wasser. Die Verwitterungsprodukte werden durch Bergbau gefördert und nach dem Trocknen feinst gemahlen. Manche Sorten, welche Quarzsplitter, Sand u. s. w. enthalten, müssen noch einem Schlämmprozeß unterworfen werden. Zum Brennen der Umbra sind nur verhältnismäßig niedrige Temperaturen erforderlich. Man bedient sich zum Calcinieren einfacher Herde. Ihre Sohle besteht aus starken gußeisernen Platten, welche dicht in das Seitenmauerwerk der Heizkanäle eingelassen und völlig eben sind. Man erhitzt so lange, bis die gewünschte Nuance erreicht ist. Bestimmte Zeitangaben lassen sich hierfür nicht geben, weil jede Umbrasorte nach dem Glühen einen andern Farbton zeigt und auch ein und dieselbe Sorte mit der Erhitzungstemperatur ihre Farbe ändert. Man muß also den Calciniervorgang durch Probenahme genau überwachen, oft genug auch durch Mischen der einzelnen Chargen Gleichmäßigkeit herbeiführen. Sehr manganreiche Mulme zeigen nach dem Brennen eine umso lebhaftere Nuance, je feiner sie pulverisiert und geschlämmt werden. Die Umbra kommt in Form von Pulver und Hütchen in den Handel. Man verwendet sie für sich oder in Mischung mit künstlichen Mineralfarben und Farblacken in der Tapetenfabrikation zur Erzeugung der Grundier- und Fondtöne, in der Lithographie und im Kunstdruck zu gut deckenden und angenehm getönten Druckfarben, hier namentlich mit gelben, grünen und roten Farben zusammen. Ferner bilden die Umbrasorten ein unentbehrliches Material als wetterfeste Anstrichfarbe, besonders für Fassaden. In Firnis geben sie dauerhafte, sehr rasch und fest

eintrocknende Anstriche. Vgl. auch die unter gleichen und ähnlichen Bezeichnungen gehenden anderen braunen Erdfarben (Bd. IV, 478).

Literatur: G. ZERR und R RUBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation, 3. Aufl, Berlin 1922. – H. WAGNER, Die Körperfarben, Stuttgart 1928, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

W. Siegel (*G. Cohn*).

Manganlegierungen. Technisch wichtige Legierungen des Mangans sind vor allem die mit Eisen (und Kohlenstoff), die als Spiegeleisen (Bd. IV, 248) und Ferromangan (Bd. IV, 249, 313) bei der Herstellung des Stahles Verwendung finden.

Ähnlich werden auch Legierungen des Mangans mit Kupfer, Zink u. s. w. als sog. Vorlegierungen dazu verwendet, das Mangan leichter in Fertiglegierungen mit Kupfer u. s. w. einzuführen. Als solche Vorlegierungen sind zu nennen: Mangankupfer mit bis zu 30% Mangangehalt; Manganzinn mit bis zu 50% Mangangehalt; Manganzink, Mangan-Silicium-Kupfer. Die Herstellung dieser Vorlegierungen geschieht entweder durch Zusammenschmelzen oder unmittelbar auf aluminothermischem Wege (Bd I, 324).

Der Einfluß — meist nicht sehr hoher Mengen — von Mangan auf Kupfer- und andere Legierungen liegt in erster Linie in der desoxydierenden Wirkung dieses Metalls; ein Vorteil ist hierbei, daß ein Überschuß des Desoxydationsmittels auf die mechanischen Eigenschaften des Kupfers nicht ungünstig wirkt.

Praktisch wichtig als Manganlegierungen sind die sog. Manganbronzen, Legierungen von Kupfer mit bis zu etwa 12% Mangan, die also besser als Mangankupfer zu bezeichnen und zu den Kupferlegierungen zu rechnen sind (s. d.). Mangan-Kupfer-Legierungen haben die bemerkenswerte Eigenschaft, auch bei relativ hohen Temperaturen ihre verhältnismäßig guten Festigkeitseigenschaften zu behalten. Nachstehende Zahlentafel, nach Versuchen von RUDELOFF zusammengestellt, läßt dies erkennen.

	Mangankupfer mit 5% Mangan					Mangankupfer mit 15% Mangan			
	15°	100°	200°	300°	400°	250°	300°	350°	400°
Zugfestigkeit in *kg/mm²*	35,9	35,6	35,7	33,5	25,9	48	45	37	30
Dehnung in %	40,0	32,4	36,5	37,1	23,7	32	37	49	68

Das Material hat daher Verwendung gefunden z. B. für Stehbolzen für Lokomotivkessel, Dampfleitungen, Ventile, Pumpenteile. In England werden Mangan-Kupfer-Legierungen mit 12 und mehr % Mangan für Schiffbauzwecke benutzt.

Manganbronze nach PARSON ist eine dem Deltametall ähnliche Legierung (s. Deltametall, Bd. III, 557, und Messing).

Manganin oder Manganwiderstandsmetalle sind Legierungen aus Kupfer als Grundmetall und Mangan ähnlich den vorstehend besprochenen, teilweise aber noch mit Zusatz von Nickel, die hohen elektrischen Widerstand, geringen Temperaturkoeffizienten und meist auch eine sehr geringe thermoelektrische Kraft gegen Kupfer haben; sie finden als Widerstandsdraht beim Bau von elektrischen Meßinstrumenten und Nebenschlußwiderständen sowie zur Herstellung von Thermoelementen Verwendung (s. Kupferlegierungen).

Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen sind bei einem Gehalt von 20% und mehr Mangan und 9% und mehr Aluminium ferromagnetisch, sie werden als HEUSLERsche Legierungen bezeichnet (Bd. VI, 136). Auch die Festigkeitseigenschaften dieser Legierungen sind recht gut und bleiben — ebenso wie bei Mangankupfer — bis zu 300° praktisch unvermindert.

Manganmessing und Manganhartmessing sind Messingsorten, die durch einen Zusatz von Mangan oder durch einen teilweisen Ersatz des Zinks durch Mangan besonders hohe Festigkeit und Härte erhalten haben; sie sind den Sondermessingen zuzurechnen (s. Messing, Bd. VII, 488).

Mangannickel ist eine Legierung von 70–95% Nickel und 5 bis 30% Mangan, die sich durch hohen *Schmelzp.*, große Luftbeständigkeit und hohen elektrischen Widerstand auszeichnet. *E. H. Schulz.*

Manganverbindungen. An dieser Stelle sollen die technisch wichtigsten Manganverbindungen abgehandelt werden, soweit sie nicht unter Manganfarben besprochen sind.

Mangan unterscheidet sich von anderen Metallen durch die große Anzahl seiner Oxyde Im periodischen System hat es seine Stelle in der siebenten Gruppe, als Glied der ersten großen Periode, nach dem Chrom und vor dem Eisen, deren Atomgewichte dem seinen ähnlich sind. Den Oxydulsalzen dieser Elemente ähneln die Mangano- oder Manganoxydulverbindungen MnX_2. Sie sind mit ihnen isomorph und durch Beständigkeit in wässeriger Lösung ausgezeichnet. Auch die Oxyd- oder Manganiverbindungen MnX_3 gleichen den entsprechenden Verbindungen des Eisens, Chroms und ferner des Aluminiums, sind aber weniger beständig und leicht zu den Oxydulverbindungen zu reduzieren. Die Halogenderivate des Mangans dieser Form sind nur als Doppelsalze bekannt. Die Verbindungen der Mangansäure H_2MnO_4 entsprechen formal den Salzen der Eisensäure und Chromsäure (mithin auch der Schwefelsäure). In ihnen fungiert das Mangan also als säurebildendes Element. Die Manganate zerfallen in Lösung leicht in niedrigere Oxydationsstufen des Mangans und in Salze der Übermangansäure, $HMnO_4$, deren Oxyd Mn_2O_7 gleichfalls bekannt ist. In diesen Verbindungen erscheint das Mangan 7wertig, ohne daß man über den inneren Bau des Moleküls Naheres weiß. Schließlich existieren auch unbeständige Manganderivate der Form MnX_4 als Doppelsalze. Je nach seiner Verbindungsform hat das Metall also basischen oder metalloiden sauren Charakter.

Physiologisches Verhalten der Manganverbindungen. Viele pflanzliche Enzyme mit Oxydasenwirkung enthalten Mangan, dessen Oxyde auf diese Fermente aktivierend wirken. Die oxydierende Wirkung der Laccase ist der Menge des anwesenden Mangans proportional. Im Ackerboden scheinen Manganverbindungen eine wichtige Rolle zu spielen, die auch katalytischer Art und an die Wirkung mancher Oxydasen gebunden zu sein scheint. Daher die Verwendung der Mangansalze als Reizdüngemittel, wodurch die Ernten auf bestimmten Böden auf das 3–5fache gesteigert werden konnten (*Chemische Ind.* **1929**, 1215). Auch die alkoholische Gärung wird durch die Anwesenheit von Mangan beschleunigt, wobei gleichzeitig eine erhöhte Erzeugung von Alkohol, Glycerin und Essigsäure stattfindet. Auch für das Altern des Weines scheint Mangan von Bedeutung zu sein.

Manganvergiftung (Manganismus) s. Bd. V, 735.

1. ***Manganacetat,*** Manganoacetat, s. Bd. **IV**, 677. Verwendung als Sikkativ, als Katalysator für Sauerstoffbäder (M. ELB, *D. R. P.* 244 783).

2. ***Manganborat*** (*Dinglers polytechn. Journ.* **142**, 452 [1856]; **145**, 450 [1857]; **256**, 424 [1885]). Das Handelsprodukt ist keine einheitliche Verbindung, sondern von sehr schwankender Zusammensetzung. Es ist je nach Reinheit ein weißes, graues bis bräunliches, wasserunlösliches Pulver. Es enthält meist 37–41% B_2O_3, während der MnO-Gehalt sich meist zwischen 12–31% bewegt, aber auch viel geringer sein kann (H. ENDEMANN und J. W. PAISLEY, *Amer. Chem. Journ.* **29**, 68; *Ztschr. angew. Chem.* **16**, 175 [1903]).

Zur Darstellung wird z. B. die bei der Chlordarstellung abfallende Manganchlorürlauge so lange mit Kalkmilch versetzt, bis alles Eisen ausgefällt ist (Prüfung durch Berlinerblauprobe!). Dann läßt man die blank abgezogene Lauge in eine nicht über 40° warme Boraxlösung fließen, so daß letztere schließlich in geringem Überschuß vorhanden ist. Zu dem aufgerührten Brei des ausgefällten Salzes gibt man Ammoniak (0,960), u. zw. auf je 100 *kg* Borax 5 *kg*. Der Niederschlag wird dadurch voluminöser. Man preßt ihn ab, ohne auszuwaschen, trocknet ihn bei allmählich steigender Temperatur und siebt ihn fein (STINTE, *Chem.-Ztg.* **15**, 1322 [1891]). Er findet Anwendung als Sikkativ, besonders in den Vereinigten Staaten. Das Auswaschen muß unterbleiben, weil sich das Salz sonst an der Luft oxydieren würde. Um eine Bräunung durch Oxydation zu verhindern, mischen ihm die Fabrikanten auch manchmal Sulfit zu, was aber bei der Verwendung zu Unzuträglichkeiten führt (Schwefelwasserstoffentwicklung!). Siehe auch W. ERIN, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2709.

Ein reines Produkt von der angeblich einheitlichen Zusammensetzung $MnB_4O_7 + 5 H_2O$, das luftbeständig ist und ohne Zersetzung getrocknet werden kann, entsteht wie folgt (ENDEMANN und PAISLEY, a. a. O.): Man setzt zur Lösung von 1 *Mol.-Gew.* Borax 2 *Mol-Gew.* Natriumhydroxyd und fällt die so erhaltene Lösung von $2 Na_2O \cdot 2 B_2O_3$ mit der doppelmolekularen Menge Manganchlorürlösung. Der Niederschlag $MnH_4(BO_3)_2 \cdot H_2O$ (W. N. HARTLEY und H. RAMAGE, *Journ. chem. Soc. London* **63**, 133 [1893]) wird geschleudert, gewaschen und dann mit der zur Erzielung eines Körpers der Formel $MnO \cdot 2 B_2O_3$ notwendigen Menge Borsäure, die man durch Bestimmung des Borsäuregehalts des Filtrats festgestellt hat, versetzt. Es entsteht ein weißes Pulver mit 23,6% MnO-Gehalt, das bei 120° 2 *Mol.* Wasser verliert, die es an der Luft leicht wieder aufnimmt. Dieser Körper soll als Sikkativ besser als das übliche Handelspräparat geeignet sein.

3. ***Mangancarbide*** s. Bd. **III**, 101; Manganeisencarbide, Bd. **III**, 101.

4. ***Mangancarbonat*** s. Mangan und Manganfarben, Bd. **VII**, 465, 467.

5. ***Manganchlorür,*** Manganochlorid, $MnCl_2$, bildet wasserfrei eine rosenrote, bei 160° getrocknet eine weiße, blättrig krystallinische, hygroskopische Masse vom *Schmelzp.* 650°; D_4^{25} 2,977. 100 Tl. Wasser lösen bei 10° 62,16 Tl., bei 87,5° 122,2 Tl. In Salzsäure weniger löslich als in reinem Wasser; löslich in 2 Tl. absolutem

Alkohol bei 11,25° und 37,5°, in 17 Tl. bei 76,25°, ferner auch in Methylalkohol und Aceton, aber nicht in Äther.

Manganchlorür bildet Hydrate mit 2, 4, 6 und 12 H_2O (P. KUZNETZOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **30**, 741 [1899]). Das gewöhnliche Salz ist das Tetrahydrat, $MnCl_2 + 4\,H_2O$. Rosenrote zerfließliche Tafeln; existiert in einer stabilen und labilen Form, die bei bestimmten Temperaturen in Wasser und Dihydrat zerfallen. *D* 1,913. Die Verbindung verliert bei 100° 3 *Mol.* Wasser und gibt bei 200–230° Chlor ab, ohne aber bei dieser Temperatur den Rest des Wassers schon völlig verloren zu haben. 100 Tl. Wasser lösen bei 8° 151 Tl., bei 87,5° 641 Tl. Salz.

Spez. Gew. der Lösungen s. H. M. DAWSON und P. WILLIAMS, *Ztschr. physikal. Chem.* **31**, 63 [1899]; G. TH. GERLACH, *Ztschr. analyt. Chem.* **28**, 476 [1899]. Etwas Chlorkalk färbt die Lösung erst rot, dann violett, Kaliumcarbonat darauf grün unter Fällung von Calciumcarbonat. Chlor verändert die Lösung nicht, scheidet aber bei Anwesenheit von Kalium-, Natrium- oder Bariumchlorid Mangandioxydhydrat ab.

Manganchlorür kann aus irgend einem reinen Manganoxyd durch Auflösen in Salzsäure, Kochen bis zur Vergasung allen Chlors und Abdampfen erhalten werden. Technisch wird es ausschließlich aus der Lauge von der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure (Bd. III, 212) gewonnen. Man dampft die Lauge ab, um Chlor und Salzsäure zu verjagen, löst den Rückstand in Wasser und sättigt bei Kochhitze mit Mangancarbonat. Dadurch werden Eisen und Aluminium als Fe_2O_3 bzw. Al_2O_3 gefällt. Durch die Blutlaugensalzprobe überzeugt man sich von der Eisenfreiheit der Lösung. Oder man erhitzt den Verdampfungsrückstand der Rohlauge so lange, bis er aschgrau geworden ist und keinen Chlorwasserstoff mehr entwickelt, und glüht ihn gelinde. Eisenchlorid ist dann verflüchtigt oder zersetzt, und auch Aluminium ist als Al_2O_3, Silicium als SiO_2 unlöslich abgeschieden. Man erhält also mit Wasser eine reine Lösung, die man nach dem Filtrieren zur Krystallisation eindampft. Schließlich kann man auch aus der Lösung Mangancarbonat ausfällen (s. d.) und es in Salzsäure aufnehmen.

Manganchlorür findet Verwendung zur Darstellung von Chrombraun (Bd. III, 394) und anderen Mangansalzen. Über seine Überführung in Mangandioxyd s. Bd. III, 214.

6. ***Manganchromat*** s. Bd. III, 394.

7. ***Manganlinoleat***, fälschlich als Manganoleat bezeichnet, ist eine amorphe, nicht pulverisierbare Masse. Es wird durch Zusammenschmelzen von Leinöl mit Braunstein, reinem Manganoxyd oder auch Manganborat erhalten oder auf nassem Wege. In letzterem Fall stellt man durch Erhitzen von 100 *kg* Leinöl mit 15 *kg* 77%igem Ätznatron, gelöst in 150–225 *kg* Wasser, eine Seife her, indem man das verdampfende Wasser stetig ersetzt. Zu der klaren Flüssigkeit läßt man eine Lösung von 60 *kg* Manganchlorür in 150–200 *kg* Wasser langsam zufließen und wäscht das ausgefällte Produkt mehrmals aus. Das Handelspräparat ist zum Zweck der Verbilligung oftmals mit Manganresinat versetzt. Dient als Sikkativ (s. d.).

8. ***Mangannitrat***, Manganonitrat, $Mn(NO_3)_2$, bildet wasserfrei kleine, fast weiße Krystalle, die sich bei 160–200° unter Entwicklung nitroser Gase und Bildung von Mangandioxyd zersetzen. Das Hexahydrat ist das gewöhnliche Salz des Handels. Es stellt farblose, gestreifte, monokline, zerfließliche Krystalle dar. D^{21} 1,8199; löslich in Wasser und Alkohol. Man erhält das Salz durch Auflösen von Mangancarbonat oder -oxydulhydrat in Salpetersäure oder durch Behandlung von Braunstein mit der Säure bei Gegenwart von Oxalsäure, Zucker oder anderen reduzierenden Substanzen; ohne letztere wird das Mineral von der Säure nicht angegriffen. Nach *D. R. P.* 390 043 setzt man direkt aus Erzen gewonnenes Mangansulfat (s. u.) mit Calciumnitrat um. Anwendung findet Mangannitrat zur Herstellung von Farben für Porzellan (Bd. IV, 837) sowie zur Fabrikation von Mangandioxydanoden (s. Manganoxyde) u. s. w.

9. ***Manganoleat*** s. Manganlinoleat.

10. ***Manganoxalat***, Manganooxalat, $Mn_2C_2O_4$, ist wasserfrei rosa gefärbt; $D^{21,7}$ 2,4. Es bildet ein unbeständiges, rosa gefärbtes Trihydrat und ein beständiges weißes Dihydrat (O. HAUSER und F. WIRTH, *Journ. prakt. Chem.* [2] **79**, 358 [1909]). 0,312 *g* des Dihydrats lösen sich in 1 *l* Wasser. Anwesenheit von Oxalsäure und namentlich von Ammonoxalat erhöht die Löslichkeit nicht unerheblich. Zur Darstellung suspendiert man reines Mangancarbonat im kochenden Wasser und gibt Oxalsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu (C. RÜST, *Ztschr. analyt. Chem.* **41**, 608 [1902]; J. CASTELHAZ, *Bull. Soc. chim. France* [2] **50**, 645 [1888]). Unzweckmäßig ist es, die Lösung eines Manganosalzes mit Alkalioxalat zu fällen, weil bei

diesem Verfahren Doppelsalze von beträchtlicher Löslichkeit entstehen. Die Verbindung findet als Sikkativ Verwendung.

11. Manganoxyde. *a)* Manganoxydul, Manganooxyd, MnO, in Schweden als Manganosit (D 5,18) vorkommend, ist von grasgrüner bis grauer Farbe, je nach der Darstellungsweise und besonders der hierbei angewendeten Temperatur. Krystallisiert in diamantglänzenden, regulären Oktaedern. D 5,091. Oxydiert sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur, u. zw. umso leichter, je niedriger seine Entstehungstemperatur war und je weniger kompakt es ausgefallen ist, ist unter Umständen sogar pyrophorisch. Geht beim Erhitzen an der Luft in Manganoxyd und Manganoxyduloxyd über. Entsteht durch Glühen von Manganohydroxyd, -carbonat oder -oxalat bei Luftabschluß oder im indifferenten Gasstrom, durch Erhitzen höherer Oxyde (Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2) im Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom, durch Schmelzen von $MnCl_2$ mit Soda und etwas Ammonchlorid. Manganoxydul entsteht auch nach dem Verfahren der CHEMISCHEN FABRIK JOHANNISTHAL G. M. B. H. (*D. R. P.* 450230 [1926]), wenn man Schwefelwasserstoff zwecks seiner Zerstörung durch eine Suspension von Braunstein (ausgebrauchte Elementenmasse) in Wasser leitet: $MnO_2 + H_2S = MnO + H_2O + S$.

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, kommt als Pyrochroit (D^{13} 3,258) vor und kann in hexagonalen Prismen krystallisiert künstlich erhalten werden (A. DE SCHULTEN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **105**, 1265 1265 [1890]). Frisch gefällt, stellt es ein amorphes Pulver dar, das sich an der Luft schnell durch Oxydation braun färbt. Von Chlor und Brom wird es zu Mangandioxydhydrat oxydiert, von Ammonsulfid in MnS übergeführt. Im großen gewinnt man die Verbindung, indem man 510 *kg* Manganchlorürlösung (14,5° *Bé*) auf 80° erhitzt, 180 *kg* Natronlauge (25° *Bé*), gleichfalls 80° warm, unter stetem Rühren zulaufen läßt und schließlich zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag wird nach dem Abpressen bei gelinder Wärme getrocknet.

Darstellung von Manganoxydul in kolloidaler Form s. C. A. LOBRY DE BRUYN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **19**, 236 [1900]; A. TRILLAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 274 [1904]; *Bull. Soc. chim. France* [3] **31**, 811 [1904].

b) Manganoxyd, Manganioxyd, schwarzes Manganoxyd, Mn_2O_3, natürlich als Braunit vorkommend, ist als Manganomanganit $MnO \cdot MnO_2$ aufzufassen. Künstliches Manganoxyd ist in sehr feiner Verteilung ein braunes, sonst aber schwarzes Pulver. Ist bis 940° beständig, geht aber bei weiterer Temperaturerhöhung in Manganoxyduloxyd über. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt zu Mangandioxyd und Manganosulfat, *konz.* gibt in der Kälte Mangani-, in der Hitze Manganosulfat (neben Sauerstoff). Salzsäure liefert in der Kälte Mangantrichlorid, in der Wärme Manganchlorür neben Chlor. Darstellung durch Erhitzen von Mangandioxyd an der Luft auf 530–940°, gelindes Glühen von Mangannitrat, starkes Glühen von Mangancarbonat oder -oxalat an der Luft, Verreiben von krystallisiertem Manganchlorür mit Bariumsuperoxyd, Erhitzen von Manganchlorür mit Wasserdampf und Luft (*D. R. P.* 50145), Rösten des aus Mangansulfat mit Ammoniak gefällten Manganohydroxyds (vgl. unter Mangansulfat) u. s. w. Findet als keramische Farbe Verwendung (s. Bd. **IV**, 816 ff.).

Das Hydrat, $Mn_2O_3 + H_2O$, der natürliche Manganit, ist bei künstlicher Darstellung amorph bis mikrokrystallinisch, hell- bis schwarzbraun oder stahlgrau, verliert durch längeres Erhitzen auf 110–115° Wasser, dabei wahrscheinlich in Manganoxyd übergehend. Das Verhalten gegen Säuren gleicht dem des Manganoxyds. Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung 1 *Mol.* Sauerstoff und Manganosalz, in alkalischer Lösung erst Mangandioxyd, das dann das Reagens katalytisch zersetzt. Das Hydrat entsteht durch Fällung von Manganisulfatlösung mit viel Wasser, durch Oxydation von feuchtem Manganoxydulhydrat an der Luft, durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangancarbonat und Trocknen der so erhaltenen Verbindungen, deren Zusammensetzung keineswegs feststeht, bei 100°. Verwendung als Farbe s. Manganfarben, als Sikkativ, s. d. und Bd. **V**, 373.

c) Manganoxyduloxyd, Manganomanganioxyd, rotes Manganoxyd, Mn_3O_4, der natürliche Hausmannit, ist wohl als $MnO_2 \cdot 2\,MnO$ aufzufassen, weil es von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure in Mangandioxyd und Manganosalz zersetzt wird. Künstlich erhalten, ist es krystallisiert oder amorph, je nach der Darstellungsweise hellgelb, rotbraun, zimtbraun oder schwarz. D 4,653–4,748.

Wird durch Glühen im Wasserstoffstrom in Manganoxydul übergeführt. Gibt mit heißer Salzsäure Chlor und Manganchlorür. Die Verbindung ist das hitzebeständigste Manganoxyd. Sie entsteht durch Erhitzen von Braunstein auf über 940⁰, beim Glühen des Carbonats oder Oxalats an der Luft, beim Glühen von Manganchlorür in Wasserdampf, beim Rösten von Manganoxydul mit Calciumchlorid. Ist auch in hydratischer Form bekannt (O. T. CHRISTENSEN, *Ztschr. anorgan. Chem.* 27, 321 [1901]).

d) Mangandioxyd, Mangansuperoxyd, Braunstein, MnO_2, natürlich als Pyrolusit und Polianit vorkommend, ist, künstlich erhalten, ein schwarzes, mehr oder weniger deutlich krystallinisches Pulver, das unter hohem Druck Metallglanz annimmt. Durch langsames und langes Erhitzen von Mangannitrat auf 162⁰ erhalten, hat es Aussehen, Krystallform und die übrigen Eigenschaften des Polianits. Geht bei schwachem Glühen in Manganooxyd, bei stärkerem in Manganoxyduloxyd, beim Glühen im Kohletiegel in Manganoxydul über (P. ASKENASY und S. KLONOWSKI, *Ztschr. Elektrochem.* **16**, 107 [1910]). Wird im Wasserstoffstrom bei etwa 180⁰ zu Manganoxyd, von Kohlenoxyd über 400⁰ zu Manganoxydul reduziert, geht im Ammoniak- oder Stickoxydstrom unter bestimmten Bedingungen in Manganoxyd über. In kalter *konz.* Salzsäure löst sich Mangandioxyd zu einer braunen Flüssigkeit, die vielleicht Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, sicher aber Mangantrichlorid, $MnCl_3$, enthält, das in Form von Doppelsalzen isoliert werden kann, während beim Erhitzen Zerfall in Chlor und Manganchlorür erfolgt. Wird von reiner Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber, wenn sie Stickoxyde enthält (oder bei Anwesenheit von reduzierenden Substanzen, wie Oxalsäure, Zucker), zu Manganonitrat gelöst. Entwickelt, mit *konz.* Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff unter Bildung von Mangani-, später Manganosulfat. Gibt beim Schmelzen mit sirupöser Phosphorsäure Manganiphosphat. Braunstein ist bei Gegenwart von Schwefelsäure ein starkes Oxydationsmittel. Beim Glühen von Kaliumhydroxyd mit Mangandioxyd entsteht Manganat neben Manganoxyd (s. Kaliumpermanganat S. 475). Kocht man Mangandioxyd mit Ammonpersulfat, so färbt sich die Lösung durch Bildung von Übermangansäure violett. Mangandioxyd macht aus Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Säure Sauerstoff frei, indem sich Manganosalz bildet, während es bei Anwesenheit von Alkali das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzt, so daß sich nur halb so viel Sauerstoff wie in saurer Lösung entwickelt. Auch auf die Zersetzung des Kaliumchlorats durch Hitze wirkt Mangandioxyd katalytisch beschleunigend (Bd. **III**, 298). Ferner wirkt es bei der Darstellung des Harnstoffs aus Cyanamid als Katalysator günstig (Bd. **III**, 22). Mangandioxyd verbindet sich mit Basen zu Manganiten, die zum Teil natürlich vorkommen (Psilomelan, Warvicit, Wad u. a.). So gibt es Manganmanganite, Alkali- und Erdalkalimanganite. Unter Umständen zeigt Mangandioxyd auch noch schwach basischen Charakter. So kann man ein Sulfat künstlich darstellen (*BASF*, *D. R. P.* 163 813).

Zur Darstellung von Mangandioxyd kann man Mangannitrat erhitzen. Die Angaben über die zur Zersetzung erforderliche Temperatur schwanken beträchtlich. 200⁰ dürfte jedenfalls ausreichen. Natürliches oder künstlich dargestelltes Mn_2O_3 kann weitgehend oxydiert werden, wenn man es unter Zumischung von etwas $NaOH$ bei 400⁰ röstet (Y. KATO, T. MATSUHASHI, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **1929**, 313; vgl. auch *F. P.* 670 242 [1929]). — Durch Rösten von gefälltem Mangancarbonat erhält man im allgemeinen nur ein technisch unbrauchbares, etwa 75%iges Mangandioxyd. Durch Anwendung eines erhöhten Sauerstoffpartialdrucks (Überdruck, reiner Sauerstoff oder angereicherte Luft) erhält man bei 250—600⁰ ein Produkt mit mehr als 90% MnO_2, *I. G.* (PH. BALZ, W. HICKMANN, *D. R. P.* 498 896 [1928], *E. P.* 311 271 [1929]). Man kann ferner Manganchlorür oder -sulfat mit Alkali- oder Erdalkalinitraten erhitzen und das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure digerieren oder eine salpetersaure Manganosalzlösung mit Kaliumchlorat erwärmen, um alles Mangan als wasserfreies Dioxyd zur Abscheidung zu bringen. Über Regeneration des Mangandioxyds aus den Laugen der Chlordarstellung s. Bd. **III**, 214.

Kolloidales Mangandioxyd ist vielfach dargestellt worden, so von *Heyden* durch Reduktion von Permanganaten oder Manganaten in Gummiarabicumlösung (*D. R. P.* 227 491), von E. DEISS

(*Ztschr. Chem. Ind. Kolloide* **6**, 69 [1910]), von E. J. WITZEMANN (*Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, 1079 [1915]). Herstellung von kolloidalem Mangandioxyd als Depolarisator für Batterien, C. ELLIS (*A. P.* 1 169 943 [1916]).

Über die Verwendung von natürlichem Braunstein s. auch S. 466. Mangandioxyd findet zur Darstellung von Chlor Verwendung (Bd. III, 212), ferner in der Glastechnik (Bd. V, 756). In der Farbenindustrie dient es zur Oxydation von Leukoverbindungen (z. B. MICHLERS Hydrol aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan), Einführung von Hydroxylen (z. B. Purpurin aus Alizarin; Darstellung von Alizarincyanin R), Oxydation von Methylgruppen (z. B. Benzoesäure und Benzaldehyd aus Toluol, Bd. II, 208). Ferner braucht man relativ große Mengen von hochprozentigem Braunstein (früher auch künstlich meist aus $MnCO_3$ gewonnen) zur Herstellung galvanischer Elemente (LECLANCHÉ-Element, Bd. V, 473; s. auch LIEDEL, *Ztschr. angew. Chem.* **1929**, 303), besonders für Taschenlampenbatterien. SIEMENS & HALSKE A.-G., Berlin, stellen massive Mangandioxydanoden dar, indem sie reines Mangannitrat in Formen auf 140—200° erhitzen oder reines krystallisiertes Mangandioxyd mit einer Beimischung von Mangannitrat in Formen pressen und bis zur völligen Zersetzung des Salzes erwärmen (*D. R. P.* 221 130, 235 234, 279 192, 282 225, 236 002). Weiter wird Braunstein zur Enteisenung von Rohwässern verwendet; es ist in feinst verteilter Form hierzu besonders geeignet (G. BRUHNS, *D. R. P.* 145 797). Verwendung als Sikkativ s. d.

Mangandioxydhydrat ist von brauner bis schwarzer Farbe. Seine Dichte ist etwa 2,58, schwankt aber beträchtlich, da auch der Wassergehalt der Verbindung je nach der Darstellung verschieden ausfallt. Verliert das Wasser über Schwefelsäure sehr langsam, beim Erhitzen völlig erst, wenn schon Zersetzung eintritt. Über seine Bestandigkeit s. H. N. MORSE, *B.* **30**, 48 [1897]. Die Verbindung hat deutlich saure Eigenschaften. Sie entzieht Alkali- und Erdalkalilösungen erhebliche Mengen Base und macht Kohlendioxyd aus Carbonaten frei u. s. w. Sie entsteht bei der Oxydation von Manganosalzen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat und vielen anderen Oxydationsmitteln, durch Reduktion von Permanganat mit Oxalsäure, Manganosulfat u. s. w. (s. Bd. II, 252), durch Kochen von Manganoxyd oder -oxyduloxyd mit Salpetersäure. In letzterem Fall geht das Hydrat nach Entfernung der Säure allmahlich in kolloidale Lösung über. Braunstein kann man durch Erhitzen mit Alkalilauge, ev. unter Druck, in hydratische Form überführen (O. DIEFFENBACH, *D. R. P.* 195 524). Herstellung in kolloidaler Form s. W. SPRING, *B.* **16**, 1142 [1883]; derselbe und G. DE BOECK, *Bull. Soc. chim. France* [2] 48, 170 [1887]; derselbe und M. LUCIAN, ebenda [3] **3**, 4 [1890]. Anwendung wie die des wasserfreien Dioxyds für viele Zwecke, besonders als Oxydationsmittel in der Farbenindustrie, da es bedeutend wirksamer als Braunstein ist.

e) Manganheptoxyd und *f)* Mangantrioxyd s. Permanganate (S. 475).

12. Manganresinat, harzsaures Mangan, wird in zweierlei Form in den Handel gebracht, als fleischfarbenes lockeres Pulver, löslich in Chloroform, heißem Leinöl und Terpentinöl, oder in schwarzbraunen, kolophoniumähnlichen Stücken, gleichfalls in obigen Solvenzien löslich. Das erstere Produkt wird durch Fällung, das letztere durch Schmelzen von Manganoxydulhydrat oder Braunstein mit Kolophonium erzeugt.

a) Darstellung von gefälltem Manganresinat. 100 *kg* Kolophonium werden mit 35 *kg* Natronlauge (25° *Bé*) und 345 *kg* Wasser gekocht, bis der auf der Oberfläche schwimmende Harzschaum so gut wie möglich gelost ist. Man verdünnt mit 620 *kg* Wasser, indem man die verdampfende Flüssigkeit stetig ergänzt. Dann läßt man 200 *kg* heiße Manganchlorürlösung von 14½° *Bé* (entsprechend 55 *kg* Krystallen) zufließen. Es muß zuletzt ein Überschuß von Manganlosung vorhanden sein. Wenn alles eingetragen ist und die Flüssigkeit kocht, ist sie nach vorübergehender Dickflüssigkeit dünn geworden. Man wascht den Niederschlag nach Entfernung der Lauge 2mal, preßt, trocknet und mahlt ihn.

b) Darstellung des geschmolzenen Manganresinats. Man schmilzt in einem geräumigen Kessel 100 *kg* Kolophonium und erwärmt es, bis etwa vorhandenes Wasser völlig entfernt ist. Dann trägt man 5 *kg* durch Fallung erhaltenes Mangandioxyd oder 6 *kg* natürlichen Braunstein langsam unter stetem Rühren ein. Das Mineral liefert ein sehr viel schlechteres Präparat als das Kunstprodukt, weil es stets Verunreinigungen enthält, die nicht an der Reaktion teilnehmen. Vom Manganoxydulhydrat braucht man etwa 10 *kg* auf 100 *kg* Harz. Man trägt es bei etwa 150° ein und steigert die Temperatur nach und nach auf 200—220°. Es findet nach jedem Zusatz starkes Steigen und Schaumen der Masse statt, dessen Beendigung abzuwarten ist, bevor man ein neues Quantum Manganverbindung zufügt.

Die Manganresinate dienen als Sikkative und sind dem Manganborat an Wirksamkeit überlegen, weil sie sich leicht in Leinöl lösen. Notwendig ist, daß das Manganresinat eine völlig klare, wenn auch tief dunkel gefärbte Masse darstellt. Es darf keine unverbundene Manganverbindung in Suspension enthalten, weil diese bei

der relativ niederen Temperatur, bei der das Resinat dem Leinöl zugesetzt wird, nicht in Lösung gehen und also bei dem Trockenprozeß nicht mitwirken würde.

13. Mangansulfat, Manganosulfat, $MnSO_4$, kommt natürlich mit $7\,H_2O$ als Mallardit, mit $1\,H_2O$ als Szmikit vor. Die wasserfreie Verbindung ist eine weiße, zerreibliche Masse vom *Schmelzp.* 700°; *D* 3,282. Sehr hygroskopisch, nimmt sie an der Luft 3 *Mol.* Wasser auf. Unlöslich in absolutem Alkohol. Hydrate sind mit 1, 4, 5 und 7 *Mol.* Wasser bekannt. Das gewöhnliche Salz ist aber das Tetrahydrat, das sich beim Verdunsten von Lösungen zwischen 35—40° in großen, hellrosa gefärbten, monoklinen Prismen abscheidet. Es verwittert langsam an der Luft. Es lösen sich in 100 Tl. Wasser bei:

11°	20°	30°	40°	52°	56°
64,01	69,93	74,67	79,63	86,16	88,19 Tl. Salz.

Zur Darstellung kann man Mangancarbonat in verdünnter Schwefelsäure lösen. Doch pflegt Braunstein das übliche Ausgangsmaterial zu sein. Man befreit ihn durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure von Calcium- und Magnesiumcarbonat und glüht 1^h schwach, um Eisen- und Kupfersulfat zu zerstören. Dann laugt man die Masse mit heißem Wasser aus, entfernt geringe Mengen Eisen durch Digerieren mit Mangancarbonat und dampft schließlich zur Krystallisation ein. Spuren von Kupfer und Kobalt können ev. vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch Glühen von Braunstein mit entwässertem Eisenvitriol und Auslaugen der Masse stellt man Mangansulfat im großen dar.

Nach *D. R. P.* 39106 und 56397 gewinnt man Mangansulfat direkt aus Erzen durch Behandeln mit schwefliger Säure und Luft. Nach E. H. WESTLING (*D. R. P.* 390 043 [1920]) ist es nötig, die Behandlung des in Wasser suspendierten Erzes mit SO_2 und Luft bei über 60° auszuführen, um die Bildung von Dithionat zu vermeiden. Besonders für die Verwertung von armen Erzen bestimmt ist der sog. BRADLEY Prozeß (*Metallbörse* **1919**, 1658). Die zerkleinerten Erze werden zunächst bei etwa 430° reduzierend behandelt, wobei die höheren Manganoxyde zu MnO reduziert werden, Eisenoxyd aber noch nicht angegriffen wird, und dann mit Ammonsulfat digeriert. Dabei wird nach

$$MnO + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows MnSO_4 + 2\,NH_3 + H_2O,$$

während Ammoniak entweicht, Mangansulfat gebildet, das man dann im Sinne der von rechts nach links verlaufenden Gleichung mit Ammoniak fällen kann, um durch Calcination Mn_2O_3 zu gewinnen.

Mangansulfat wird (eisenfrei!) in der Färberei gebraucht, zur Darstellung vieler anderer Mangansalze (Manganacetat, Mangannitrat durch Umsetzung mit den Erdalkalisalzen der betreffenden Säuren), von Chrombraun (Bd. **III**, 394), als Reizdüngemittel (*Chemische Ind.* **1929**, 1215) u. s. w. Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung geht Mangansulfat in Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ und weiterhin in Mangandioxydsulfat $Mn(SO_4)_2$ über (*BASF, D. R. P.* 163 813). Vgl. dazu M. SEM (*Ztschr. Elektrochem.* **21**, 426 [1915]). Über die Verwendung dieser Verbindungen als Oxydationsmittel s. *BASF, D. R. P.* 175 295; über die Verwendung von Manganisulfat zur Herstellung von Benzaldehyd Bd. **II**, 208.

14. Mangansulfide. *a)* Mangansulfid, Manganosulfid, Schwefelmangan, MnS, kommt als Alabandin, Manganblende, Manganglanz vor. Künstlich erhalten, ist es je nach den Versuchsverbindungen undeutlich krystallinisch, gut krystallisiert oder amorph. Es existiert in einer grünen und roten wasserfreien sowie anscheinend auch in einer grauen wasserhaltigen Form, die sehr ausführlich untersucht sind (J. C. OLSEN und W. S. RAPALJE, *Journ. Amer. chem. Soc.* **26**, 1615 [1905]; W. FISCHER, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **46**, 1481 [1915]), aber wenig praktisches Interesse haben. Schwefelmangan verleiht dem Zinksulfid die Fähigkeit, nach der Belichtung beim Schütteln im Dunkeln außer der Phosphorescenz kräftige Funken von sich zu geben (CHININFABRIK BRAUNSCHWEIG BUCHLER & Co., *D. R. P.* 163 648).

b) Mangandisulfid, Manganisulfid, als Hauerit (*D* 3,463) vorkommend, ist ohne technisches Interesse. *W. Siegel (G. Cohn).*

15. Permanganate. *1. Kaliumpermanganat,* $KMnO_4$, bildet kanthariden-glänzende, purpurfarbene, rhombische Prismen, isomorph mit Kaliumperchlorat. *D* 2,7023. Es lösen sich bei:

	4°	10°	20°	30°	40°	60°	70°	75°
in 100 *g* Wasser . . .	3,36	4,4	6,51	9,06	12,53	21,99	28,6	32,35 *g* $KMnO_4$.

Das Salz löst sich ferner in Aceton, Eisessig, Pyridin, Methylalkohol u. s. w. Beim Erhitzen entwickelt es schon bei 240° unter starker Temperaturerhöhung sehr

lebhaft Sauerstoff. Hierbei entsteht neben Kaliummanganat K_2MnO_4 auch Mangandioxyd. Von *konz.* Kalilauge wird das Permanganat in Manganat verwandelt: $2\,KMnO_4 + 2\,KOH = 2\,K_2MnO_4 + H_2O + O$. Permanganat ist eines der stärksten Oxydationsmittel, eine Eigenschaft, auf der seine wichtigsten Anwendungen beruhen. Seine Lösung kann man deshalb nicht unzersetzt durch Papier filtrieren.

Tragt man Permanganat in *konz.*, mit $^1/_2$ *Vol.* Wasser verdünnte Schwefelsäure unter Kühlung ein und erwärmt dann die grüngelbe Lösung vorsichtig auf 60—70°, so entwickeln sich Dämpfe von Manganheptoxyd, Mn_2O_7, die bei raschem Erhitzen auf 45° explodieren. Manganheptoxyd ist ein metallisch glänzendes, dunkles Öl von stärkster Oxydationskraft. Leicht zersetzlich, entbindet es an der Luft dauernd ozonisierten Sauerstoff und bringt zahlreiche organische Stoffe, Papier, Alkohol, ätherische Öle zur Entflammung; *D* 2,4 (H. ASCHOFF, *Jahrber. Chem.* **1860**, 168; J. M. LOVÉN, *B.* **25**, Ref. 620 [1892]; P. THENARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **42**, 382 [1856]; B. FRANKE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 31 [1887]; A. TERREIL, *Bull. Soc. chim. France* **1862**, 40). In Wasser löst sich das Heptoxyd zu Übermangansäure $HMnO_4$ mit violetter Farbe. Man kann bei genügender Vorsicht eine 20%ige Lösung erhalten. Die Flüssigkeit zeigt gleich ihren Salzen in starker Verdünnung ein Spektrum mit 5 Absorptionsstreifen im Grün.

Über das Mangantrioxyd, MnO_3, das unter bestimmten Umständen aus Permanganat mit *konz.* Schwefelsäure erhalten werden kann, s. B. FRANKE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **36**, 35 [1887]; T. E. THORPE und F. J. HARNBLY, *Journ. chem. Soc. London* **53**, 175 [1887].

Kaliummanganat, K_2MnO_4, bildet kleine, schwarzgrüne, rhombische Krystalle, isomorph mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat, die mit reinem Wasser in Permanganat und Mangandioxyd zerfallen, sich aber bei Anwesenheit von Kalilauge unzersetzt mit grüner Farbe lösen. In starker Kalilauge ist die Verbindung wenig löslich. Die grüne wässerige Lösung zeigt bei ihrer Zersetzung den charakteristischen Farbenwechsel, der zur Entdeckung der Permanganate geführt hat (s. Geschichtliches). Bei Zusatz von Eisenchlorid oder Kupfersulfat entwickelt die Lösung reinen Sauerstoff. *Konz.* Schwefelsäure gibt mit Manganat Manganheptoxyd und -dioxyd.

Geschichtliches. Daß man beim Verschmelzen von Braunstein mit Salpeter eine grüne Masse erhält, deren ebenso gefärbte Lösung beim Verdünnen allmählich violett, dann rot wird, bis schließlich völlige Entfärbung eintritt, wurde schon 1781 von SCHEELE beschrieben („mineralisches Chamäleon"), nachdem bereits GLAUBER (1603—1668) ähnliche Beobachtungen gemacht hatte. In der Folge wurde dann nach CHEVREULS Vorgang die Schmelze aus Braunstein und Kaliumhydroxyd hergestellt. Daß der bei ihrer Auflösung in Wasser sich bildende Niederschlag ein Manganoxyd enthält, wurde von CHEVILLOT und EDWARDS (*Ann. chim. physique* [2] **4**, 287 [1817]) bewiesen. Zu gleicher Zeit fand CHEVREUL (*Ann. chim. physique* [2] **4**, 42 [1817]), daß ein Zusatz von Ätzkali die rote Chamäleonlösung in die grüne zurückverwandelt. Die Aufklärung der Reaktion erfolgte erst durch viele Irrtümer hindurch. CHEVILLOT und EDWARDS erkannten, daß in der Schmelze eine Oxydation des Braunsteins zu einer Mangansäure (acide manganésique) erfolgt, und FORCHHAMMER stellte (*Ann. Physik* **16**, 130 [1820]) fest, daß die Verschiedenheit der beiden Chamäleons auf ihrem verschiedenen Sauerstoffgehalt beruht. Er verwandelte das rote Salz durch Reduktion mit Alkohol in das grüne. Erst E. MITSCHERLICH (*Poggendorf Ann.* **25**, 287 [1832]) klärte den Vorgang völlig auf. Das grüne Salz ist ein Derivat der Mangansäure MnO_3, der Chromsäure entsprechend, das rote Salz entstammt der Übermangansäure, Mn_2O_7, der höchsten Oxydationsstufe des Mangans. H. ASCHOFF, ein Schüler MITSCHERLICHS, gab in der Folge dem grünen Salz die Formel $K_2O \cdot MnO_3$, dem roten die Formel $K_2O \cdot Mn_2O_7$, die also völlig richtig sind und in jetziger Schreibweise K_2MnO_4 bzw. $KMnO_4$ lauten. Er stellte weiter fest, daß der Übergang der Mangansäure in die Übermangansäure nach der Gleichung $3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$ erfolgt, der des Permanganats in das Manganat mittels Alkalis nach der Gleichung: $2\,KMnO_4 + 2\,KOH = 2\,K_2MnO_4 + H_2O + O$.

Zur Oxydation des Mangandioxyds in der Kalischmelze ist Luftsauerstoff nicht unbedingt erforderlich. Ein Teil des Braunsteins kann ihn liefern, sich hierbei in Manganoxyd Mn_2O_3 verwandelnd (MITSCHERLICH). Doch ist die Oxydation durch Luft natürlich vorzuziehen, da man andernfalls ja den Braunstein nicht völlig ausnutzen könnte. Zahlreiche Bemühungen, die Schmelze durch Sauerstoff abgebende Mittel vorteilhafter zu gestalten (BÉCHAMP, *Ann. chim. physique* **57**, 293 [1859]), z. B. durch Kaliumchlorat (F. WÖHLER, *Poggendorf Ann.* **27**, 626; derselbe und GREGORY, *A.* **15**, 237 [1835]), erwiesen sich in der Technik als überflüssig und unökonomisch.

Zur Überführung des Manganats in Permanganat sind verschiedene Oxydationsmittel, Sauerstoff, Chlor, Ozon u. s. w. vorgeschlagen worden, bis sich schließlich die Oxydation auf elektrolytischem Wege (*Schering, D. R. P.* 28782) als die vorteilhafteste herausstellte. Als erste Permanganatfabrikanten in Deutschland sind die CHEMISCHE FABRIK HEUFELD in Oberbayern und die FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE in Eisenach, BOHLIG & ROTH, anzusehen, in England H. B. CONDY, London (etwa 1862). Zurzeit wird Kaliumpermanganat in Deutschland von der *I. G.* und von *Heyden*, in der Tschechoslowakei vom *Verein*, in Frankreich von der SOC. DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC (etwa 200 *t*) und in Amerika von der CARUS CHEMICAL CO, La Salle (Ill.), hergestellt. Deutschland und die Tschechoslowakei führten im Jahre 1926 etwa 100 *t* und 1927 etwa 140 *t* $KMnO_4$ nach Amerika ein. Der Preis war 1919 2,54 $ pro lb, 1927 nur 0,084 $.

Es ist merkwürdig, daß über den technischen Vorgang der Manganatbildung ohne Zufuhr von Oxydationsmitteln erst im Jahre 1910 völlige Klarheit geschaffen

wurde, u. zw. durch Untersuchungen von P. ASKENASY und KLONOWSKY (*Zeitschr. Elektrochem.* **16**, 104, 170 [1910]) und von O. SACKUR (*B.* 43, 381, 488 [1911]; 44, 777 [1911]). Nach den erstgenannten Forschern soll beim Verschmelzen von Braunstein mit Kali die Temperatur von etwa 500° im Sauerstoffstrom, von etwa 460° im Luftstrom nicht überschritten werden. Die Manganatbildung beginnt aber bereits bei niedriger Temperatur. Sie verläuft zwischen 200 und 250° lebhaft und hört dann bei etwa 350° auf. In dieser Periode erfolgt sogar ein teilweiser Zerfall des schon gebildeten Manganats. Bei weiterer Wärmezufuhr bis 550° setzt dessen Bildung von neuem ein. Die auffällige Störung des Prozesses bei 350° wird durch das bei der Reaktion entstehende Wasser verursacht: $MnO_2 + 2\,KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O$; $2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 4\,KOH + Mn_2O_3 + 3\,O$. Das Reaktionswasser wird zunächst vom Kalihydrat gebunden, indem das Gemisch der Reagenzien zusammensintert. Dadurch wird einerseits ein weiteres Eindringen von Sauerstoff in die Masse, andererseits das Entweichen des Wasserdampfes gehindert. Bei 350°, dem ungefähren *Schmelzp.* des Kalihydrats, findet dann eine plötzliche Freigabe des Wasserdampfes statt, der das schon vorhandene Manganat zum Teil zerstört. Will man also eine gute Ausbeute erzielen, so muß man das Zusammensintern der Schmelze verhindern. Man erreicht dies, indem man sie zunächst 3—5^h lang auf nur 200—250° erhitzt (Vorschmelze) und so dem Wasserdampf Gelegenheit läßt, zu entweichen. Dann erst erhitzt man die Masse in einem auf etwa 500° vorgewärmten Apparat unter Einblasen vorgewärmter Luft auf 500°. Ein Sintern tritt bei dieser Arbeitsweise überhaupt nicht ein. Die Luft kann die Masse frei durchdringen und das Reaktionswasser stetig entweichen. Zugleich ist der Zeitverbrauch am geringsten. Im kleinen Maßstabe arbeitet man also zweckmäßig so, daß man feinst gemahlenen, möglichst hochprozentigen Braunstein und konzentrierteste reine Kalilauge allmählich unter Rühren in einem Eisenkessel erhitzt. Sobald das Rühren nur mehr schwer zu bewerkstelligen ist, sticht man die Masse heraus und trocknet sie auf heißen Blechen, wobei man bis auf 250° gehen kann. Dann bringt man die Stücke in eine Mahlvorrichtung, die auf 500° geheizt ist, und leitet kurze Zeit Luft ein, bis eine Analyse einen Manganatgehalt von 0,7 *g* in 1 *g* Schmelze angibt. Sie ist also dann 70%ig. Im Großbetrieb können derartige Ausbeuten schwerlich erhalten werden. Nach SACKUR entsteht in der Schmelze ein Kaliummanganitmanganat der Zusammensetzung $8\,K_2O \cdot Mn_5O_{13}$, das mit Wasser in Manganat, Mangandioxyd und Kaliumhydroxyd zerfällt: $8\,K_2O \cdot Mn_5O_{13} + 5\,H_2O = 3\,K_2MnO_4 + 2\,MnO_2 + 10\,KOH$. Da also in der Lösung stets Kaliumhydroxyd vorhanden ist, ist die Reindarstellung dieses Salzes ungemein schwer. Es scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in Krystallen ab.

Weitere Vorschläge zur Herstellung des Manganats: O. DIEFENBACH und *Griesheim* (*D. R. P.* 195 523 [1904]) wollen MnO_2 in 30—40%iger Kalilauge suspendieren und elektrolytisch vermittels des intermediär entstehenden $KMnO_4$ in K_2MnO_4 überführen. Nach F. BERGIUS und O. SACKUR (*D. R. P.* 266 347 [1912]) soll in MnO_2, in 40%iger Kalilauge suspendiert, Sauerstoff unter einem Druck von 100 *Atm.* eingeleitet und dann auf 150—160° erhitzt werden.

Nach G. N. VIS (*D. R. P.* 310 562 [1915]) soll die Kalischmelze mit einem Zusatz von Pottasche erfolgen. Nach dem *Schwz. P.* 134 083 [1928] (SOC. DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC) suspendiert man MnO oder MnO_2 in wasserhaltiger 70—80%iger Pottasche und leitet bei 160—180° unter kräftigem Rühren von Kohlensäure befreite Luft durch. — Nach dem *E. P.* 29299 der gleichen Firma soll hierfür ein Gemisch von geschmolzenem K_2CO_3 mit 60—85% KOH verwendet werden.

Besonders kalireiche Manganite, die als Ausgangsmaterial für die Permanganatfabrikation geeignet sind, erhält man bei der Oxydation organischer Substanzen mit Permanganat, wenn diese in Gegenwart von KOH vorgenommen oder wenn der normalerweise entstehende Schlamm mit Kalilauge nachbehandelt wird (*Verein, D. R. P.* 388 370 [1922]).

Die Umwandlung des Manganats in Permanganat geht, wie erwähnt, schon beim Stehen der wässerigen Lösung, schneller beim Aufkochen vor sich: $3\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KOH$. Dieses Verfahren diente nicht nur WÖHLER (*Poggendorf Ann.* **27**, 626 [1833]) zur Herstellung des Salzes, sondern ist anfänglich auch in der Technik ausgeübt worden (I. C. STICHT, WITTSTEINS Vierteljahrsschrift **15**, 259 [1867]). BÉCHAMP (*Ann. chim. physique* **57**, 293 [1859]) nahm die Umwandlung mittels Kohlendioxyds vor: $3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2CO_3$, das er in die Lösung einleitete, bis sie die Farbe des Permanganats angenommen hatte, worauf er filtrierte und zur Krystallisation eindampfte (s. auch R. BÖTTGER, *Wagner J.* **1863**, 357). Die Vollendung der

Umwandlung erkennt man daran, daß eine Probe auf Filtrierpapier einen rein roten, von keiner grünen Zone mehr umgebenen Fleck erzeugt. Auch Chlor wurde zur Oxydation vorgeschlagen: $2\,K_2MnO_4 + 2\,Cl = 2\,KMnO_4 + 2\,KCl$ (G. STÄDELER, *Journ. prakt. Chem.* **103**, 107 [1868]) Das Verfahren hat vor dem Kohlensäureprozeß den großen Vorteil, daß das gesamte Salz in Permanganat übergeführt wird, während beim Kohlensäureprozeß $^1/_3$ in Mangandioxyd zurückverwandelt wird. Bei letzterem wird dagegen das bei der Reaktion primär gebildete Ätzkali in Pottasche verwandelt, die nach der Kaustizierung dem Schmelzprozeß wieder zugeführt werden kann, während sie beim Chlorprozeß in wertloses Kaliumchlorid übergeht. Wesentlich vorteilhafter als alle diese Methoden ist die Oxydation mit Ozon: $2\,K_2MnO_4 + O_3 + H_2O = 2\,KMnO_4 + O_2 + 2\,KOH$ (*Bayer, D. R. P.* 118 232). Dieses Verfahren gestattet ein Arbeiten in so *konz* Lösung, daß das Permanganat sofort rein auskrystallisiert, und läßt das Kaliumhydroxyd unangetastet, so daß es nach der Konzentration sofort in den Betrieb zurückgehen kann. Wenn der Ozonprozeß in der Praxis nicht zu dauernder Einführung gelangt ist, so liegt dies daran, daß sich die elektrolytische Oxydation ihm weit überlegen erwiesen hat Es leuchtet ein, daß man mit demselben Kraftaufwand bedeutend mehr elektrolytischen Sauerstoff als wirksamen Ozonsauerstoff erzeugen kann (KLONOWSKY, Dissertation, S. 105; FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 466, 467). Dabei ist die erforderliche Spannung mäßig und die Stromausbeute gut Als weiterer günstiger Umstand kommt hinzu, daß man infolge des hohen Äquivalentgewichts des Permanganats mit nur etwa 27 *Amp.-h* 156 *g* Permanganat herstellen kann (quantitative Stromausbeute vorausgesetzt).

Die älteren, praktisch ausgeführten elektrochemischen Verfahren von *Schering* (*D. R. P.* 28782 [1884]) und dem SALZBERGWERK NEUSTASSFURT (*D. R. P.* 101 710 [1899]) arbeiten mit Diaphragmen, deren Verwendung im Großbetrieb, zumal wenn sich während der Elektrolyse feste Stoffe abscheiden, immer zu Unzuträglichkeiten führt. Ein ohne Diaphragmen arbeitendes Verfahren von G. J. A. GRINER (*D. R. P.* 125 060) hat sich in der Praxis nicht bewährt. Jetzt ist es gelungen, aller Schwierigkeiten, die die Ausschaltung der Zwischenwände mit sich bringt, Herr zu werden (J. HESS und FRAASS von der ELEKTRIZITÄTS A.-G. VORM. SCHUCKERT & CO. in Nürnberg; s. KLONOWSKY, Dissertation, S. 109). Den Hauptübelstand, daß an der Kathode eine teilweise Reduktion des gebildeten Permanganats eintritt, hat man dadurch auf ein Minimum herunterdrücken können, daß man die kathodische Stromdichte wesentlich größer als die anodische wählte. Es kann dann nur ein relativ geringes Quantum des Anolyten in der Zeiteinheit zur Kathode gelangen. KLONOWSKY, der die Bedingungen dieser Arbeitsweise genau untersucht hat, empfiehlt Eisenkathoden und ein als Anode wirkendes Eisengefäß. Die Temperatur der Lösung soll 60° betragen, die kathodische Stromdichte 85 $Amp./dm^2$, die anodische 8,5 *Amp.*, die Spannung 2,8 *V*, die Entfernung zwischen Anode und Kathode 15—20 *mm.* Auf 100 *kg* vorhandenen Manganats verwendet man 20 000 *Amp.-h.* 1 *kg* Permanganat verlangt etwa 0,7 *kWh.* Vom angewendeten Manganat werden etwa $^2/_3$ in Permanganat übergeführt.

Die Gewinnung des Permanganats gliedert sich also in 2 Teile, deren erster die Darstellung der Manganatschmelze umfaßt, während den zweiten die Oxydation zu Permanganat bildet.

I. Die Manganatschmelze.

Das zu verwandelnde Mangandioxyd soll möglichst hochprozentig, nicht unter 85% sein. Es ist entweder natürlicher Braunstein, der vielleicht hydratisiert wird, oder es wird als Nebenprodukt von Oxydationsprozessen der organischen Technik gewonnen. Der *Verein* benutzte Braunstein, der nach dem WELDON-Verfahren (Bd. III, 215) aufgeschlossen war, für die Manganatschmelze. Über das jetzt benutzte Verfahren hat E. SCHÜTZ (*Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1628 [1911]) eingehende Angaben gemacht. Es geht in 3 Phasen vor sich, Herstellung der Vorschmelze, Zerkleinern des Schmelzguts, Anreicherung des Schmelzguts.

a) Vorschmelze. Erforderlich ist zunächst, den Braunstein möglichst fein zu mahlen und vor dem Erhitzen innigst mit der Kalilauge zu mischen. Hierzu bedient man sich zweckmäßig des Misch- und Knetapparates, der im Bd. III, 135, Abb. 37 dargestellt ist. Als Vorschmelzkessel (Abb. 210) dienen flache, gußeiserne Schalen, versehen mit Rührwerk, aus Gußstahl. Die Feuerung ist eine gewöhnliche Roststabfeuerung. Die Kessel müssen gegen Stichflammen geschützt sein. Man trägt erst den Braunstein, dann die Lauge langsam ein, indem man den

beim Erhitzen entstehenden Wasserdampf abführt, wie es aus der Abbildung ersichtlich ist. Ein Übelstand ist, daß die Schmelze zusammenbackt; die so erhaltenen kugelförmigen Gebilde müssen mit einem Holzhammer zerschlagen werden. Enthält der Braunstein z. B. 50% MnO_2, so besteht eine Schmelze aus 90 *kg* MnO_2 von 50% = 45 *kg* MnO_2 von 100%, 95 *l* *KOH* von 50° *Bé* = 65 *kg* *KOH*. Die Umsetzung bei Naturbraunstein soll 60–65%, bei regeneriertem 40–45% betragen. Eine Schmelze benötigt 100 *kg* Kohle und dauert 12–14^h^. Wie oben erwähnt, ist es vorteilhaft, den Braunstein innigst mit der Kalilauge zu vermischen, da er dann besser in Reaktion tritt. O. DIEFFENBACH schlägt in seinem *D. R. P.* 195 524 [1908] vor, den Braunstein vorher mit Laugen ev. unter Druck zu erhitzen, wobei er einen gewissen Gehalt an Hydratwasser aufnimmt und dadurch reaktionsfähiger wird.

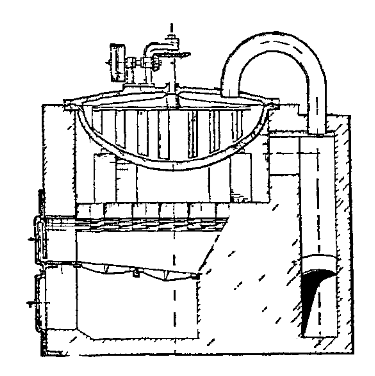


Abb 210 Schmelzkessel fur die Manganatschmelze.

Wesentlich vorteilhafter sind die Schmelzkessel mit homogen eingegossenen Heizröhren (System FREDERKING, Bd. I, 18, Abb. 31), welche durch Heißwasser beheizt werden. Sie können bequem allmählich auf die günstigste Temperatur von 250° gebracht werden, und eine Überhitzung ist unmöglich. Ein kräftig gebautes Rühr- und Schabewerk sowie ein Walzwerk sind eingebaut. Ihre Anwendung verhindert jegliche Klumpenbildung, und es wird direkt ein feinkörniges Produkt erhalten. In einer Charge kann man in dem Apparat 500 *kg* 85–90%igen Braunsteins in 10–12^h^ fertig machen.

b) Das Mahlen der Masse erfolgt in gewöhnlichen Kugelmühlen.

c) Die Anreicherung des Schmelzguts. Hierzu kann der in Abb. 211 wiedergegebene Kessel dienen, in dem die gepulverte Masse heißer Druckluft ausgesetzt wird. Der Kessel ist in einem Bleibade befestigt. Er hat im Deckel ein Mannloch und einen Stutzen für das Rührwerk, dessen gußstählerne Flügel der Form des Kessels angepaßt sind. Die Luftzuführung erfolgt durch ein mit Löchern versehenes Rohr, das sich bandförmig dem Deckel anschmiegt. Der Kessel faßt 300 *kg* Schmelze, die in 10–12^h^ fertig ist. Die Temperatur wird auf 260–270° gehalten. Zweckmäßig wird die Blaseluft in einem Überhitzer auf dieselbe Temperatur vorgewärmt. Das grünliche Material hat bei Beendigung des Prozesses eine bräunliche Farbe angenommen. Ein großer Übelstand ist die niedrige Temperatur, die hier eingehalten wird. Sie gestattet nicht das Entweichen des vom Kali gebundenen Wassers, da dieses erst bei 350° weggeht. Besser als die obigen, von SCHÜTZ empfohlenen Öfen sind rotierende Öfen (Revolveröfen, s. Natriumcarbonat), die auf 550–560°, also passendste Temperatur, erhitzt werden. Sie erhalten für kleinere Tagesleistungen eine Länge von 2000 *mm* und einen lichten Durchmesser von 800 *mm* und fassen 250–300 *kg* Rohschmelze, die schon in 2–3^h^ fertig ist. Man heizt sie schon vor dem Einfüllen des Gutes auf 550° an und trägt das Pulver langsam ein, damit es möglichst schnell auf über 400° und über die kritische Temperatur von 350° hinwegkommt. In den kleineren Apparaten werden etwa 60–65% des Braunsteins umgesetzt. Durch Lösen der Schmelze und Eindampfen kann das Kaliummanganat krystallisiert erhalten werden; doch wird zur Herstellung des Permanganats die Schmelze direkt weiterverarbeitet.

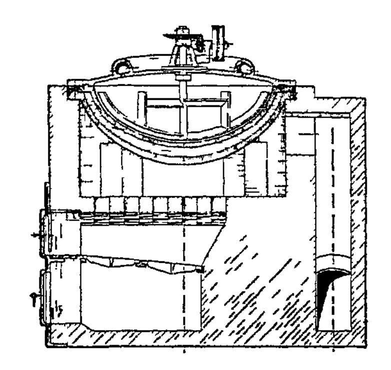


Abb. 211. Oxydationskessel fur die Manganatschmelze

II. Die Oxydation des Manganats.

Von den vielen Methoden der Permanganatherstellung aus der Rohschmelze hat sich in kleineren Betrieben das Kohlensäureverfahren noch behauptet, während größere Betriebe ausschließlich das elektrochemische Verfahren benutzen.

a) Das Kohlensäureverfahren. Die grobkörnige bis pulverförmige Reaktionsmasse wird direkt aus dem Ofen in kaltes Wasser eingetragen. Zum Lösen verwendet man große, eiserne, mit Rührwerk ausgestattete, geschlossene Behälter, mit weiten Abzugröhren für die Brüden versehen. Die Lösung soll nicht heißer als 50–60° und nicht stärker als 28° *Bé* sein. Sie wird durch Absetzenlassen in Dekantiergefäßen vom Braunstein befreit, der wieder zu neuen Schmelzen verwendet wird. Die Behandlung mit Kohlendioxyd erfolgt in geschlossenen, durch Dampfmantel beheizbaren Gefäßen. Das Gas wird in größeren Betrieben durch Erhitzen von Kalkstein oder Magnesit oder durch Verbrennen von Koks erzeugt, während kleinere Fabriken das flüssige Kohlendioxyd des Handels verwenden. Mittels perforierter Rohre wird das Gas in die grüne, 40–60° warme Flüssigkeit so lange eingeleitet, bis eine Tüpfelprobe die Beendigung der Operation erkennen laßt. Die Stärke der Lösung beträgt dann nur noch 18–20° *Bé*. Man läßt den Braunstein absitzen und hebert die Flüssigkeit in eiserne Krystallisierpfannen von $1^1/_2$–2 *m* Breite, 3–4 *m* Länge und 550–600 *mm* Tiefe. Nach erfolgter Abkühlung hebert man die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen ab, zentrifugiert diese und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser nach. Zur Raffinierung werden sie aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Lösung soll nur 7–9° stark sein. Die Filtration erfolgt durch heizbare Vakuumnutschen über Asbesttuch, so daß jede Spur Braunstein zurückgehalten wird. Legt man Wert auf große Krystalle, so muß man durch gute Wärmeschutzisolierung für langsame Abkühlung der Lösung sorgen. Die Mutterlauge der Reinkrystalle kann viele Male zur Krystallisation oder zum Auslaugen der Schmelze verwendet werden. Die Lauge der Rohkrystalle, welche das gesamte Kali als Pottasche enthält, wird mit Ätzkalk kaustiziert, auf 45–50° *Bé* eingedampft und dem Betrieb wieder zugeführt.

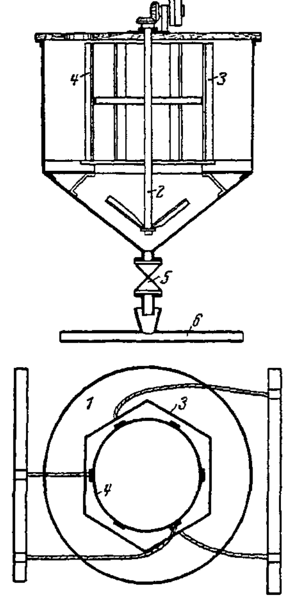


Abb. 212.
Elektrolysierapparat für Manganat nach SCHUTZ.
1 Elektrolysiergefäß; *2* Rührer; *3* Nickelanode; *4* Eisenkathode; *5* Entleerungshahn; *6* Rinne zu den Zentrifugen.

Die Übelstände des Kohlensäureverfahrens bestehen darin, daß es nur $^2/_3$ des Manganats zu Permanganat umsetzt, daß man große Pottaschemengen kaustizieren muß und daß schließlich die Sättigung der Manganatlösung mit dem Gas geraume Zeit in Anspruch nimmt. Denn der Braunstein reißt beträchtliche Mengen Alkali in Form einer Adsorptionsverbindung mit nieder, die nur langsam vom Kohlendioxyd zersetzt wird.

b) Die elektrolytischen Verfahren. Von den in Vorschlag gebrachten Verfahren (s. o.) scheint das diaphragmenlose Verfahren (E. SCHÜTZ, *Ztschr. angew. Chem.* **24**, 1630 [1911]) die anderen wohl völlig verdrängt zu haben. Als Lösungsmittel für die Schmelze verwendet man Lauge, die nach dem Elektrolysieren und Auskrystallisieren zurückbleibt, und die Waschwässer der Krystalle. Die Stärke dieser Flüssigkeit soll 25° *Bé* sein. Durch Auflösen der Schmelze stellt man eine Lösung von 40° *Bé* her.

Die Elektrolysiervorrichtung besteht aus einem runden Kessel aus Eisen mit konischer Spitze, an der sich ein eiserner Hahn als Ablaßvorrichtung befindet (Abb. 212). Sechs solcher Elektrolysierkessel haben eine gemeinsame Ablaufrinne nach dem Kühler in der Weise, daß an jedem Ablaßhahn ein Stück Tonrohr angebracht ist, um Kurzschluß zu vermeiden. In diesen Gefäßen sind Rührwerke vorhanden, bestehend aus 2armigen vertikalen Rührwellen, die nicht ganz bis zum Boden reichen. Ferner befinden sich im Innern die Anoden, bestehend aus 6 Nickelblechen, und die Kathoden aus 6 Eisenblechen, beide in 6eckiger bzw. in runder Form angeordnet. Nach G. RAPIN (*F. P.* 675477 [1929]) soll sich Mangansilicid als Anodenmaterial eignen. Anoden und Kathoden sind im konischen Teil des Gefäßes auf Glasstücken als Isolatoren befestigt, die ihrerseits wieder mittels Zements am Elektrolysiergefäß ihren Halt finden. Die Dimensionen des letzteren sind: Durchmesser 134 *cm*, Höhe des zylindrischen Teiles 82 *cm*, Seitenlänge des konischen Teiles 48 *cm*, Gesamthöhe 130 *cm*. Die Anode hat eine Länge von 75 *cm*, Breite von 8 *cm*, Dicke 1 *cm*, die Kathode Länge 77 *cm*, Breite 40 *cm*, Dicke 0,3 *cm*. Die Zuführung des Stromes geschieht durch Kupferschienen bzw. Kupferseile. Jedes Elektrolysiergefäß wird mit etwa 960 *l* gefüllt und ist dann bis auf 20 *cm* vom oberen Rande voll. Ein Anwärmen des Bades auf 60° ist günstig. Wenn man pro 1 dm^2 Fläche 30–40 *Amp.* gibt, so herrscht in dem Gefäß eine Spannung von 2,5–2,7 *V.* Alle Gefäße sind mittels hölzerner Deckel geschlossen und besitzen ein Abzugrohr aus Ton. Die in einem Gefäß befindliche Menge Flüssigkeit braucht zu ihrer Umwandlung durch den elektrischen Strom 10–11^h. Für eine Monatsproduktion von etwa 10000 *kg* Permanganat sind 16 Elektrolysiergefäße nötig.

Bei der ganzen Apparatur müssen Abscheidungen von Mangandioxyd stets sorgfältig entfernt werden, weil sie die Zersetzung des Manganats und Permanganats katalytisch beschleunigen. Die

Verarbeitung des Elektrolytgutes durch Abkühlen und Abschleudern der Krystalle bietet keine Absonderheiten. Das Salz wird in Vakuumtrockenschränken getrocknet. Es hat einen Gehalt von 99%. Die Mutterlauge geht in die Fabrikation zurück. Sie kann aber auch im Vakuum eingeengt werden, wobei die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten ist, um den zersetzenden Einfluß der allmählich konzentrierter werdenden Kalilauge auf das Permanganat hintanzuhalten. Wenn der Gehalt auf etwa 150 *g* *KOH* in 1 *l* gestiegen ist, entfernt man die ausgeschiedenen Krystalle, deren Löslichkeit bei 17,8–18° dann noch etwa 1% beträgt, oder man dampft ohne Rücksicht auf die ausgeschiedenen Krystalle bis zu einer 50%igen Kalilauge ein, schleudert von dem Permanganat-Manganat-Gemisch die Lauge ab und führt sie einer frischen Manganatschmelze zur Lösung zu. Die stark carbonathaltige Lauge wird schließlich auf 14° *Bé* verdünnt, mit Ätzkalk kaustiziert und auf 50° *Bé* eingedampft, worauf sie wieder gebrauchsfähig ist.

Zur Herstellung des Kaliumpermanganats wie des Natriumpermanganats sind neuerdings Verfahren vorgeschlagen, die Mangan bzw. Ferromangan oder Mangansilicid als Anode elektrolytisch auflösen und oxydieren. Diese Bildungsweise ist von LORENZ (*Ztschr. angew. Chem.* **12**, 393 [1896]) gefunden und in Amerika während des Krieges unter Benutzung von Diaphragmenzellen technisch ausgebildet worden (*A. P.* 1 360 700). Nach Untersuchungen von WILSON, HORSCH und YORITZ (*Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 763 [1921]) verläuft der Prozeß um so besser, je höherprozentig das Ferromangan ist. Wegen der hohen Kosten und der mit dem Mangangehalt zunehmenden Brüchigkeit kommt jedoch nur bis 80%iges Ferromangan in Frage. Als Elektrolyt dient Kalium- oder Natriumcarbonat in einer Konzentration von 2–3 *Mol*/*l* oder auch die Hydroxyde. Man arbeitet am besten mit einer Stromdichte von 6 *Amp.*/dm^2 bei 10–20°. Technische Anwendung scheinen diese Verfahren z. Z. nicht zu haben. Weitere Literatur: MÜLLER (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 755 [1905], *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 936 [1925]), WHITE (*Journ. physical Chem.* **10**, 502 [1906]), THOMPSON (*Chem. metallurg. Engin.* 21, 680 [1919]), HENKE und BROWN (*Journ. physical Chem.* **24**, 608 [1920]), WILSON und HORSCH (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **35**, 371 [1919]), G. RAPIN (*F. P.* 675 477 [1929]; *Compt. rend. Acad. Sciences* **187**, 112 [1928], Verwendung von Mangansilicid).

Anwendung. Die Anwendung des Permanganats beruht fast ausschließlich auf seiner Oxydationskraft, wobei aus 2 *Mol.* $KMnO_4$ in saurer Lösung 5 *O*, in alkalischer Lösung 3 *O* disponibel sind (s. auch Oxydieren). In der Technik werden beträchtliche Mengen Permanganat zur Herstellung von Saccharin durch Oxydation von o-Toluolsulfonamid gebraucht (Bd. **II**, 246). Es kann ferner in der Goldcyanidlaugerei (Bd. **VI**, 17) Verwendung finden. Es dient auch für das Bleichen von Schwämmen (Bd. **II**, 488), während es für die Bleicherei von Gespinstfasern im Großbetrieb wohl kaum in Frage kommt (Bd. **II**, 483). Auch zum Bleichen und Entfärben von ätherischen Ölen, Wachs- und Fettarten, zum Reinigen des Kohlendioxyds in der Mineralwasserfabrikation, zur Beseitigung der empyreumatischen Bestandteile der Rohessigsäure (Bd. **IV**, 655) findet Permanganat Verwendung. Lithopone wird zur Erzielung größter Weiße mit Permanganat behandelt. In der Druckerei dient es zur Erzeugung von Manganbister (Bd. **III**, 801). Verschiedene Holzarten werden mit Permanganat gebeizt. Größere Mengen werden für medizinische Zwecke (Spülungen) und als Desinfektionsmittel sowie zur Fabrikation von Geflügelheilmitteln (*Chemische Ind.* **1928**, 440) benutzt.

2. *Natriumpermanganat*, $NaMnO_4 + 3\,H_2O$, bildet zerfließliche, sehr leicht lösliche Krystalle, die im übrigen alle Eigenschaften des Kaliumsalzes aufweisen. Das Natriummanganat ist sehr wenig untersucht. Es wurde gelegentlich in Krystallen der Formel $Na_2MnO_4 + 10\,H_2O$ erhalten. Natriumpermanganat hat trotz seiner Löslichkeit keine nennenswerte Anwendung gefunden, weil seine Reindarstellung zu schwierig ist.

Rohes Natriummanganat soll als Oxydationsmittel in der Goldindustrie an Stelle des reinen Kaliumpermanganats gebraucht werden. Zur Darstellung schmilzt man Braunstein entweder mit reinem Natriumhydroxyd oder mit diesem und Salpeter zusammen:

$$2\,KNO_3 + 2\,MnO_2 + 4\,NaOH = 2\,Na_2MnO_4 + 2\,KNO_2 + 2\,H_2O.$$

Man verwendet etwa 40% Mangan enthaltenden Pyrolusit als Ausgangsmaterial. Die besten Ausbeuten erzielt man, wenn man auf 1 Tl. Erz 1,44 Tl. Ätznatron bzw. 1,1 Tl. Ätznatron und 0,4 Tl. Salpeter verwendet. Man arbeitet in einem Muffelofen mit 4 Herden, der bei Verwendung von Ätznatron-Braunstein-Gemisch vor der Füllung auf 450° erhitzt wird. Dann steigert man die Temperatur allmählich und erhält sie 8h auf 560°. Das nach 4stündigem Abkühlen entnommene Produkt enthält 28% Manganat und dient direkt zum Oxydieren (F. WARTENWEILER, *Chem. Trade Journ.* **62**, 494 [1918]).

Das während des Krieges in Amerika ausgebildete Verfahren der anodischen Auflösung und Oxydation von Ferromangan ist in erster Linie auch für die Herstellung von Natriumpermanganat in Lösung gedacht. Vgl. darüber oben.

3. *Calciumpermanganat* s. Bd. **III**, 52.

Analytisches. Nachweis. Manganverbindungen geben, mit Soda und Salpeter verschmolzen, eine grüne Schmelze von Manganat, mit der noch $^1/_{200}$ *mg* Mangan erkennbar ist. Sie färben die Phosphorsalz- oder Boraxperle in der Oxydationsflamme amethystrot, in größeren Mengen fast braun, während in der Reduktionsflamme Entfärbung eintritt. Löst man etwas Manganosalz in 10 cm^3 Wasser, gibt 2 cm^3 Salpetersäure (1,2) hinzu, kocht und versetzt mit etwas Bleisuperoxyd, so entsteht eine rotviolette Färbung von Übermangansäure, die noch 0,002 *mg* Mangan erkennen läßt (Reaktion von CRUM). Die Reaktion verlangt die Abwesenheit von Chloriden.

Gewichtsanalytisch bestimmt man Mangan als Oxyduloxyd, Sulfid oder Pyrosulfat, titrimetrisch nach VOLHARD-WOLFF (s. Mangan) oder nach HAMPE-UKENA. Bei letzterer Methode führt man das Mangan durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure in Mangandioxyd über: $Mn(NO_3)_2 + 2\,KClO_3 = MnO_2 + 2\,KNO_3 + 2\,ClO_2$, wäscht dieses aus und titriert es mit Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure: $MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$. 1 cm^3 $^n/_{10}$-Oxalsäure entspricht 0,00435 *g* Mangandioxyd oder 0,00275 *g* Mangan. Überschuß von Oxalsäure wird mit Permanganat zurücktitriert.

Bestimmung des Mangangehalts im Metall, in Legierungen und Erzen s. Mangan.

Wertbestimmung des Braunsteins. Zur Bestimmung des MnO_2-Gehalts erwärmt man 0,435 *g* Braunstein (oder 10 cm^3 Weldonschlamm) mit 100 cm^3 $^n/_{10}$-Oxalsäurelösung und 25 cm^3 verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung und titriert den Überschuß der Oxalsäure mit Permanganat zurück. Um den MnO_2-Gehalt kennenzulernen, muß man das gesamte Mangan durch Erwärmen der Probe mit *konz.* Salzsäure und Chlorkalklösung in Mangandioxyd überführen und letzteres titrimetrisch bestimmen. Aus der Differenz der beiden Mangandioxydbestimmungen ergibt sich diejenige MnO_2-Menge, welche auf MnO umzurechnen ist. Jodometrisch findet man den MnO_2-Gehalt, indem man die Probe mit *konz.* Salzsäure unter Erwärmen zersetzt, das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auffängt und mit Thiosulfatlösung titriert: $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$; $2\,KJ + 2\,Cl = 2\,KCl + 2\,J$, $2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_4S_4O_6 + 2\,NaJ$. 1 cm^3 $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung entspricht 0,00435 *g* MnO_2. Eine zweckmäßige Gehaltsbestimmung, die auf der Messung des Stickstoffs beruht, den Mangandioxyd aus Hydrazin freimacht, s. A. PURGOTTI, *Gazz. Chim. Ital.* 26, II, 559 [1896]).

Wertbestimmung der Manganatschmelze. Man titriert mit Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Letztere führt das Manganat glatt in Permanganat über: $3\,K_2MnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,KMnO_4 + MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + O$. Die Reaktion des Permanganats mit Oxalsäure verläuft nach der Gleichung: $2\,KMnO_4 + 5\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4$. Man wägt ein bestimmtes Quantum der schnell und feinst gepulverten Schmelze ab und behandelt es mit 5%iger Kalilauge, bis diese nicht mehr grün gefärbt erscheint, filtriert schnell vom ungelösten Braunstein ab und titriert die Lösung mit $^n/_{10}$-Natriumoxalatlösung, die man mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) versetzt hat, bei 70°, indem man die Manganatlösung in die Oxalsäurelösung fließen läßt. Die Ergebnisse sind sehr gut. Noch einfacher ist es, die Manganatlösung anzusäuern, mit Kaliumjodid zu versetzen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu titrieren.

Literatur: ED. DONATH und H. LEOPOLD, Der Braunstein und seine Anwendung. Stuttgart 1929. — A. MIOLATI, O SACKUR in ABEGGS Handbuch der organischen Chemie, herausgegeben von FR. AUERBACH, Bd. IV, Abt. 2, S. 611, 841. — Über Kaliumpermanganat: P. ASKENASY und S. KLONOWSKI, *Ztschr. Elektrochem.* 16, 104, 170 [1910]. — K. BRARD und J. E. RANSBOTTOM, *Journ. prakt. Chem* [2] 82, 336. — E. SCHUETZ, *Ztschr. angew. Chem.* 24, II, 1628 [1911]. — P. ASKENASY, Einführung in die technische Elektrochemie II, 69, Braunschweig 1916. — E. GELAY, *Rev. Chim. ind.* 37, 214 ff. [1928].

W. Siegel (A. Hempel).

Mannit, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH(OH)]_4 \cdot CH_2 \cdot OH$, Prismen vom *Schmelzp.* 165—166°; Kp_1 276—280°. 100 Tl. Wasser lösen bei 14° 13 Tl.; 100 Tl. absoluter Alkohol 0,07 Tl. Mannit. Die wässerige Lösung schmeckt schwach süß. Mannit ist sehr verbreitet im Pflanzenreich. Manna (Bd. **III**, 744) enthält 40—55%, der Speitäubling 19—20%; kommt auch in vielen anderen Pilzen vor und entsteht bei der schleimigen Gärung des Rohrzuckers und durch Reduktion von Lävulose.

Die Gewinnung erfolgt zweckmäßig aus Manna. Diese wird zuerst mit 15% Wasser vermischt; die Lösung wird nach 24h filtriert, wobei die fremden Zuckerarten in Lösung gehen, der Rückstand dann aus siedendem schwach oxalsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert und durch nochmaliges Umlösen aus Wasser, Klären durch Zusatz von Alaun und Kalk gereinigt (E. SCARLATO, *Giorn. di chim. ind. et appl.* 3, 254; P. FENAROLI, ebenda 4, 85).

Mannit findet geringe Verwendung als Abführmittel, besonders für Diabetiker, und ist als Ersatz für Glycerin zur Herstellung von Glyptal (Bd. **VII**, 11) vorgeschlagen.

Ullmann.

Manometer werden zum Messen des Über- oder Unterdrucks von Gasen und Flüssigkeiten angewendet. Von den bei den Gasmanometern (Bd. **V**, 557) beschriebenen Apparaten können die Flüssigkeits- und Metallmanometer ohne weiteres auch zur Messung des Flüssigkeitsdruckes benutzt werden, wenn ein Gas- oder Luftraum zwischengeschaltet wird, der bei diesen als Windkessel zur Abwendung von Stößen und zur Fernhaltung der direkten Berührung, bei jenen zur Trennung der zu messenden und der messenden Flüssigkeit dient. Doch kann auch unmittelbare Berührung stattfinden, falls sich die Flüssigkeiten nicht miteinander vermischen wie

z. B. Wasser, Öl, Quecksilber. An Stelle der Gastrennungsschicht kann eine Membran aus Metall, Gummi, Leder, Pergament oder schmiegsamem, aber undurchlässigem Stoff genommen werden, auch eine mit den beiden Flüssigkeiten nicht mischbare Flüssigkeit, die, falls schwerer, den unteren Teil eines U-Rohrs, falls leichter, den oberen Teil eines umgekehrten U-Rohrs einnimmt. Die Flüssigkeit kann selbst zur Messung dienen, wenn sie den Atmposhärendruck nicht wesentlich überschreitet; sie wirkt hierbei als Füllung eines vom Flüssigkeitsraum abzweigenden Rohres wie ein einschenkliges Manometer. Bei undurchsichtigen Rohren erfolgt Schwimmerablesung oder elektrische Übertragung. Wird die Drucksäule mit einem oben geschlossenen Rohre verbunden, so kann auch ein höherer Druck mit verhältnismäßig geringem Höhenunterschied abgemessen werden, wenn man die Zusammenpressung des eingeschlossenen Gasvolumens zugrundelegt. Natürlich kann auch Quecksilber infolge seines hohen *spez. Gew.* zur Abkürzung der Flüssigkeitssäule dienen.

Spielt Materialverlust bei der Druckbestimmung keine Rolle, z. B. bei Wasser, so kann die aus einer kleinen Öffnung in der Zeiteinheit ausströmende Menge als Maß gelten, da sich bekanntlich die Ausflußmengen wie die Quadratwurzeln des Druckes verhalten. Auch kann die Sprunghöhe oder bei mehr horizontalen Strahlen die Reichweite gemessen werden. Diese Methode wird vielfach verwendet bei stark angreifenden Flüssigkeiten, wie Säuren, die aber frei von Unreinigkeiten sein müssen. SCHÄFFER & BUDENBERG, Berlin, haben übrigens für solche Flüssigkeiten und breiartige Massen eine Sonderausführung ihrer Membranmanometer geschaffen, wobei die neuen Legierungen V2A u. dgl. sowie besondere Reinigungsvorrichtungen benutzt werden. Bei hohen Drucken, z. B. bei 125 *Atm.*, ersetzt PHÖNIX ARMATURENWERK, Frankfurt a. M., die sonst gebräuchlichen Dreiweghähne zur Nullkontrolle durch Dreiwegventile und die Glasrohre durch Reflex-Glasplatten, die gegen die Unterlage fest abgedichtet sind. Sie ergeben ein scharfes Bild der Trennungsschicht, da der Gasraum silberhell, der Flüssigkeitsraum dunkel erscheint.

Zu den Flüssigkeitsmanometern muß man die Flüssigkeitsstandrohre rechnen, die darauf beruhen, daß eine Abzweigung des Behälters nach dem Gesetz der kommunizierenden Rohre gerade so viel Flüssigkeit aufnimmt, daß Druckausgleich eintritt, gleichgültig, wie groß die Entfernung ist. Der Niveauunterschied kann aber vernachlässigt werden, wenn durch Einschaltung eines Gasraums dafür Sorge getragen wird, daß im Standrohr der gleiche Druck herrscht wie im Behälter. Bringt man daher z. B. durch Gaseinblasen in die Verbindungsleitung gerade soviel Druck hervor, wie der Flüssigkeitshöhe im Behälter entspricht, so kann man sie im Standrohr ablesen, wobei der etwaigen Verschiedenheit des *spez. Gew.* Rechnung zu tragen ist. Soll die Standablesung durch direkte Einwirkung der Flüssigkeit unterhalb des Behälters erfolgen, so kann nach SCHÄFFER & BUDENBERG der Nullpunkt unterdrückt werden, d. h. die Anzeige direkt die Standhöhe angeben.

Die Druckmessung kann sich auf den Unterschied zwischen der Flüssigkeit und der Atmosphäre, wie meist üblich, oder zwischen einzelnen Meßstellen beziehen. Wird sie im gleichen Niveau vorgenommen, so erhält man bei Flüssigkeitsleitungen ein Maß für die Durchströmungsmenge, also für die Stromgeschwindigkeit. Die Druckdifferenz läßt sich durch Einschaltung einer besonderen Drosselung (s. Hahnmesser, Bd. VI, 100) erhöhen und damit leichter ablesbar machen. Hierbei empfiehlt es sich, die sonst mit der Atmosphäre in Verbindung stehenden Schenkel miteinander zu verbinden und als Trennungsmittel eine Gasschicht zu verwenden. Auch die Ringwaage (s. Bd. III, 545, Bd. V, 558) in ihren verschiedenen Ausführungen bildet ein wertvolles Hilfsmittel für die Flüssigkeitsdruckmessung, zumal sie leicht mit Registrierung und Fernübertragung verbunden werden kann. In neuester Zeit bedient man sich häufig der Großskalen. Das sind bis zur Wandhöhe reichende durchscheinende Tafeln, die von der Rückseite entsprechend dem Druck beleuchtete

Flächen erhalten und daher bis 100 *m* Entfernung eine Kontrolle des Arbeitsvorgangs ermöglichen.

Flüssigkeitsdruckmessungen sind im Gebrauch bei Leitungen von Wasser und sonstigen Flüssigkeiten, z. B. Säuren, bei Filter- und hydraulischen Pressen (s. Filter, Bd. V, 362, 366), bei Hochdruckbehandlung von Flüssigkeiten mit Gasen, bei hydraulischen Hebevorrichtungen, Kraftübertragungen, Druckprüfungsapparaten, Pumpen, Hochbehältern u. s. w. *H. Rabe.*

Margarine s. Speisefette.

Marineblau B (*Ciba*), der 1862 von NICHOLSON durch Sulfurierung von Triphenylpararosanilin erhaltene saure Triphenylmethanfarbstoff (das Natriumsalz der Mono- und Disulfosäure), wird nicht mehr hergestellt. Neuere Marken sind BW, ESW, HH, für Damenkonfektionsstoffe von geringer Echtheit. Marineblau BN, RN (*I. G.*) sind basische Farbstoffe, Mischungen von Methylenblau mit Methylviolett. *Ristenpart.*

Martiusgelb (*Geigy*) ist der 1864 von MARTIUS dargestellte saure Nitrofarbstoff, das Ammonium- oder Natrium-, seltener das Calciumsalz des 2,4-Dinitro-1-naphthols. Er wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure. Die goldgelbe Färbung auf Wolle und Seide sublimiert schon bei Sommertemperatur von der Faser und ist auch sonst wenig echt. Trotz seiner Giftigkeit wird Martiusgelb noch zum Färben von Nudeln verwendet, ferner für Spritlacke. *Ristenpart.*

OH — NO_2 — NO_2

Maschinenöle s. Erdöl, Bd. IV, 587 ff., und Schmiermittel.

Maßeinheiten, absolute. Die Dimensionen aller physikalischen Größen haben die Bruttoform $m^{\mu}\cdot l^{\lambda}\cdot t^{\tau}$, worin m, l und t beliebige Einheiten für Masse, Länge und Zeit bedeuten und μ, λ und τ verhältnismäßig einfache Exponenten sind. In dem sog. CGS-System gelten als Grundeinheiten das Gramm (*g*) für die Masse (nicht zu verwechseln mit dem Gewicht der Gramm-Masse, das mit der Erdanziehung variabel ist), Zentimeter (*cm*) für die Länge und Sekunde (sec) für die Zeit. Diese Einheiten liegen sowohl dem mechanischen wie elektrischen Maßsystem zugrunde.

Mechanische Maßeinheiten.

Geschwindigkeit, v = dl/dt, Dimension also $cm^1 sec^{-1}$, gibt den Weg in *cm*, den ein Körper in 1 sec zurücklegt; die Einheit heißt ‚cel'. – Beschleunigung, b = dv/dt, Dimension $cm^1 sec^{-2}$, ist die Geschwindigkeitszunahme pro sec; die Einheit heißt 1 ‚gal'. – Kraft, P = mb, Dimension $m^1 cm^1 sec^{-2}$, hat als Einheit denjenigen Antrieb, der auf die Masse 1 wirken muß, um ihr die Beschleunigung 1 zu erteilen; diese Einheit heißt ein ‚Dyn'. – Arbeit und Energie (A bzw. W) sowie Wärmemenge (Q) werden in ‚Erg' gezählt. 1 Erg ist die Arbeit, die von 1 Dyn geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft sich um 1 *cm* verschiebt; A = P · l, Dimension $m^1 cm^2 sec^{-2}$. – Leistung, N = dA/dt, auch Effekt genannt, ist der Arbeitsaufwand pro 1 sec, Dimension also $m^1 cm^2 sec^{-3}$. Die Dimension der Arbeit haben auch Drehmoment und Direktionskraft. Die Dichte wird als Masse pro Volumeinheit gemessen, $m^1 cm^{-3}$ (cm^3 ist die Volumeinheit). Der Druck ist Kraft pro cm^2, P/cm^2; 1 ‚Bar' heißt die Einheit, Dimension $m^1 cm^{-1} sec^{-2}$. – Trägheitsmoment hat die Dimension $m^1 cm^2 sec^0$.

Die Bestimmung der Masse geschieht durch die Feststellung der Kraft, die die Erdanziehung auf sie ausübt, also ihres Gewichtes. Die Fallbeschleunigung, die die Erde vermöge ihrer Anziehung einem fallenden Körper erteilt, ist unter 45° geographischer Breite 980,60 cm/sec^2. Das Gewicht eines Gramms entspricht demnach 980,6 Dyn.

Die im praktischen Maßsystem viel benutzten willkürlichen Einheiten Calorie, Literatmosphäre, Kilowattstunde (oder gar Pferdekraftstunde), Kilogrammeter u. s. w. sind überflüssig, unzweckmäßig und verwirrend, können aber in folgender Weise an das CGS-System angeschlossen werden.

Kilogrammeter, *kgm*, ist diejenige Arbeit, die aufzuwenden ist, um 1 *kg* entgegen der Erdanziehung um 1 *m* zu heben. Das Gewicht eines *kg* entspricht nach obigem 980 600 Dyn, und 1 *m* = 100 *cm*, so daß das *kgm* gleich 98,06 Mega-Erg ist. Das aus elektrischen Einheiten abgeleitete Joule (J) ist 10^7 Erg.

Literatmosphäre ist diejenige Arbeit, die zu leisten ist, um die Atmosphäre bei 760 *mm Hg* Atmosphärendruck und bei 45° geographischer Breite aus 1 *l* zu verdrängen. Dieser Atmosphärendruck vermag dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 760 *mm* Höhe das Gleichgewicht zu halten. Da das *spez. Gew.* des *Hg* = 13,596 ist, wiegt eine *Hg*-Säule von 1 cm^2 Querschnitt und 76 *cm* Höhe 1033,3 *g*, d. h. der Druck der Atmosphäre pro 1 cm^2 ist 980,6 · 1033,3 = 1,0133 Megadyn/cm^2 oder

Mega-Bar. Will man die Atmosphäre um 1 $l = 1000\ cm^3$ zurückdrängen, so muß man eine Arbeit von 1013,3 Mega-Erg aufwenden.

Die Calorie (*Cal.*) ist die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 *g* Wasser von 14,5° auf 15,5° zu erwärmen (*Kcal.* = 1000 *Cal.*). Für ihre Umrechnung auf Erg braucht man das „Mechanische Wärmeäquivalent"; man muß 1 *kg* um 42,7 *cm* fallen lassen, um durch Umsetzung der dabei frei werdenden Energie in Wärme 1 *Cal* zu erhalten, d. h. 1 *Cal.* ist 0,42700 *kgm* oder nach obigem 41,842 Mega-Erg.

Für die Leistung braucht man als Einheit das aus elektrischen Größen stammende „Watt", da das Sekundenerg zu klein ist; 1 *W* ist 10^7 Erg/sec. Die Pferdekraft ist 736 *W*.

Elektrische Maßeinheiten.

Der Anschluß der magnetischen und elektrischen Größen an das CGS-System kann nur durch Vermittlung der mechanischen Wirkungen von Strom und Magnetismus geschehen. Solche Wirkungen sind die eines geladenen Kondensators, die eines magnetischen Feldes und die von fließender Elektrizität; demzufolge unterscheidet man die 3 Systeme: das elektrostatische, das elektromagnetische und das elektrodynamische. In den beiden letzteren sind die Dimensionen der Größen dieselben, beim elektrostatischen anders. Die Wahl fiel auf das elektromagnetische.

Die Polstärke 1 (1 Gauß) hat ein Magnet, der in einer Entfernung von 1 *cm* auf einen gleichartigen und gleich starken Pol die abstoßende Kraft von 1 Dyn ausübt. Hieraus und aus dem Entfernungsgesetz der magnetischen Wirkung erhält man für die magnetische Feldstärke die Dimension $l^{-1/2}m^{1/2}t^{-1}$. Ein magnetisches Feld entsteht ferner durch einen durch einen kreisförmig gebogenen Draht fließenden Strom. Die Einheit der Stromstärke nennt man nun diejenige, die die Kraft von 1 Dyn auf einen innerhalb des Kreises liegenden Einheitsmagnetpol in der Entfernung von 1 *cm* ausübt. Man erhält so für die Stromstärke die Dimension $l^{1/2}m^{1/2}t^{-1}$. Die elektromotorische Kraft EMK, die in einem Leiter von der Länge l entsteht, der mit der Geschwindigkeit v durch ein Magnetfeld bewegt wird, ist gleich der Feldstärke multipliziert mit v und l; ihre Dimension wird demnach $l^{3/2}m^{1/2}t^{-2}$. Nach dem OHMschen Gesetz ist Widerstand gleich EMK durch Stromstärke, die Dimension des Widerstandes also lt^{-1}. Da die Strommenge gleich Stromstärke mal Zeit ist, erhält sie die Dimension $l^{1/2}m^{1/2}$; die elektrische Arbeit ist gleich Strommenge mal EMK, sie wird also l^2mt^{-2}, in Übereinstimmung mit der mechanischen Arbeit.

Wenn man, wie es tatsächlich geschehen ist, die gebräuchlichen Einheiten für elektrische Größen, wie Coulomb, Ampere, Volt, Ohm, Joule, Watt, Farad, Henry, so wählt, daß sie sich durch Multiplikation mit einer Zehnerpotenz mit ganzzahligem Exponenten in das CGS-System einreihen lassen, so werden sie, da doch *cm*, *g* und sec willkürlich festgesetzt sind, nicht mit der inzwischen bekanntgewordenen Ladung eines Ions, dem Elektron, in einfacher Beziehung stehen.

Coulomb (man bezeichnet es mit C) nennt man die Elektrizitätsmenge, die in einem nach internationaler Vorschrift gebauten und behandelten Silbercoulometer 1,118 *mg* Silber niederschlägt; geschieht dies innerhalb einer Sekunde, so heißt die entsprechende Stromstärke Ampere (Zeichen A). Beide entsprechen 0,1 CGS-Einheiten, für Stromstärke „Weber" genannt.

Ohm (Ω), die Einheit des Widerstandes, wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule bei 0°, deren Länge bei durchweg gleichem, 1 mm^2 gleich zu achtendem Querschnitt 106,3 *cm* beträgt und deren Masse 14,452 *g* ist; das Ohm entspricht 10^9 CGS-Einheiten.

Volt ist diejenige Potentialdifferenz, die durch 1 Ohm einen Strom von 1 A erzeugt; Zeichen *V*; es ist gleich 10^8 CGS-Einheiten.

Voltampere (*V*A) oder Watt (*W*), die nur gleichgesetzt werden können, wenn keine Phasenverschiebung vorliegt, haben demnach 10^7 CGS und die Dimension ml^2t^{-3}. — Voltcoulomb auch Wattsekunde oder Joule (J) haben die Dimension ml^2t^{-2} und ebenfalls 10^7 CGS.

Die elektrische Kapazität, Farad (F), hat die Dimension $l^{-1}t^2$, und 10^{-9} CGS. Gebräuchlicher ist das Mikrofarad mit 10^{-15} CGS. — Der Selbstinduktionskoeffizient, Henry, hat die Dimension einer Länge und 10^9 CGS.

Bei all diesen Größen wird der tausendste Teil durch die Vorsilbe milli (*m*), der millionste durch Mikro (μ) bezeichnet, der 1000fache durch Kilo (*k*), der Millionfache durch Mega (M); Mikrohm (μΩ), Megohm (MΩ), Kilowattstunde (*kWh*), Milliampere (*m*A) u. s. w.

	Absol. Maß	Elektrisches Maß		Wärmemaß	Mechanisches Maß		
	Erg	Wattsekunde	Kilowattstunde	Grammcalorie	Liter-Atmosphäre	Kilogramm-Meter	Pferdekraftstunde
Erg	1	$0,1 \cdot 10^{-6}$	$0,0278 \cdot 10^{-12}$	$0,0239 \cdot 10^{-6}$	$987 \cdot 10^{-12}$	$0,0102 \cdot 10^{-6}$	$0,038 \cdot 10^{-12}$
Joule (Wattsek.)	$10 \cdot 10^{6}$	1	$0,278 \cdot 10^{-6}$	0,24	0,00987	0,102	$0,38 \cdot 10^{6}$
Kilowattstunde	$36 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^{6}$	1	$0,86 \cdot 10^{6}$	35 500	$0,367 \cdot 10^{6}$	1,36
Grammcalorie	$41,86 \cdot 10^{6}$	4,184	$1,164 \cdot 10^{-6}$	1	0,04131	0,427	$1,58 \cdot 10^{-6}$
Liter-Atmosphäre	$1013,3 \cdot 10^{6}$	101,3	$28,2 \cdot 10^{6}$	24,21	1	10,333	$38,3 \cdot 10^{-6}$
Kilogramm-Meter	$98,06 \cdot 10^{6}$	9,801	$2,72 \cdot 10^{-6}$	2,343	0,09678	1	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Pferdekraftstunde	$26,5 \cdot 10^{12}$	$2,65 \cdot 10^{6}$	0,736	$0,633 \cdot 10^{6}$	26 100	$0,27 \cdot 10^{6}$	1
Gaskonstante *R*	$83,13 \cdot 10^{6}$	8,309	$2,3 \cdot 10^{-6}$	1,986	0,08204	0,848	—

Elektrochemische Maßeinheiten.

Man könnte ein elektrochemisches Maßsystem aufbauen von der Ladung eines einwertigen Ions, die rund $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Coulombs betragt, ausgehend. Da ein Wasserstoffatom $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *g* Masse hat, hat 1 *g* Wasserstoff, d. h. die seinem Atomgewicht entsprechende Masse in Gramm, eine Ladung von 96494 Coulombs oder 9649,4 elektromagnetischen Einheiten. Dieselbe Ladung wird von dem Äquivalentgewicht eines jeden Ions getragen. Der reziproke Wert 0,000010363 ist das elektrochemische Grammäquivalent pro sek, d. h. die Anzahl Grammäquivalente, die 1 A in 1 sek abscheidet oder umsetzt.

Die Dielektrizitätskonstante hat keine Dimension, sie ist eine Zahl. Die Messungen werden auf den luftleeren Raum = 1 bezogen. Siehe im übrigen Bd. **III**, 684.

Das elektrolytische Potential bezieht man auf das des Wasserstoffes, indem man einer Platinelektrode, die mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt ist, in einer bezüglich Wasserstoffion normalen Lösung das Potential Null zuerteilt. Das Potential ist nach der NERNSTschen Formel abhängig von der Konzentration des Ions des betreffenden Metalles im Elektrolyten, und diese wird in *g*-Äquivalent pro 1 *l* ausgedrückt.

Die elektrolytische Leitfähigkeit einer Flussigkeit oder Lösung ist der reziproke Wert des Widerstandes in Ohm pro 1 cm^3; Zeichen ist $\varkappa$; $\varkappa_{18}$ heißt die Leitfähigkeit bei 18°. Wenn η die Anzahl der in 1 cm^3 gelösten Grammäquivalente eines Salzes ist, so nennt man $\Lambda = \varkappa/\eta$ das Äquivalentleitvermögen. $\Lambda\infty$ ist dasselbe bei unendlicher Verdunnung; aus ihr und der Überführungszahl erhalt man die absoluten Geschwindigkeiten in $cm^1 sec^{-1}$ unter dem treibenden Einfluß von 1 Volt.

Die Überführungszahl ist der Quotient der Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, dividiert durch die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen. Sie wird 1, wenn die Geschwindigkeit des einen Ions verschwindend klein wird gegen die des anderen.

Andere Maßeinheiten.

Einige mit obigem zusammenhängende Zahlen sind: Zahl der Moleküle in einer Gramm-Molekel (LOSCHMIDTsche Zahl) $N = (6062 \pm 6) \cdot 10^{20}$; da 1 Mol idealer Gase bei 0° und 760 *mm* *Hg*-Druck 22399 cm^3 ausfüllt, enthalt 1 cm^3 Gas $L = 27{,}075 \cdot 10^{18}$ Mol. Die Umrechnung der Ladung von $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ auf das elektrostatische System gibt fur die Elementarladung $e = (4{,}774 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-10}$, daraus das PLANCKsche Wirkungselement $h = (654 \pm 1) \cdot 10^{-29}$ Erg · Sek.

Bequem für die Umrechnung ist die Tabelle auf S. 485 (von V. STEINWEHR, Physikalisch-chemische Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN, 5. Aufl., **1923**, 797; s. auch DANNEEL, Elektrochemie, Sammlung Göschen, 252. Bd.). Die hier gewahlten Zahlen sind gegenüber denen von STEINWEHR abgerundet. Aufgenommen ist auch die auf ein Mol bezogene Gaskonstante *R*, die bei vielen Energieberechnungen, so bei den Gasgesetzen, der NERNSTschen Formel für die elektromotorische Kraft und vielen anderen Erwägungen der theoretischen Chemie eine Rolle spielt.

Eine Anzahl von Einheiten werden noch hier und da gebraucht, die verschwinden sollten, es aber noch nicht getan haben, so daß man sie kennen muß. Andere, die dem CGS-System angehören, verdienen es, mehr in den allgemeinen Sprachgebrauch überzugehen. Von einer genauen Zusammenstellung kann hier abgesehen werden, weil man sie in den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN findet; folgende Aufzählung mag genügen:

Mikron, μ, = 0,001 *mm*, Millimikron, $m\mu$, = 10^{-6} *mm*. Ar = 100 m^2, Hektar = 100 Ar. 100 *kg* heißen Quintal (*q*) oder Doppelzentner (*dz*). Tonne (*t*) ist 1000 *kg*, Kilotonne (*kt*) 1000 *t*. — England und Amerika halten noch an „Fuß" und „Zoll" fest, ihr Zoll mißt 25,4 *mm*, ihr Fuß 0,305 *m*. Englische „mile" mißt 1609 *m*, russische Werst 1067 *m*. Internationale Seemeile hat 1852 *m*, Geographische Meilen gehen 15 auf 1° des Äquators, ihr Maß ist 7421,5 *m*. 1 Gallone in England hat 4,54 *l*, in Amerika 3,785 *l*. Das amerikanische Pound wiegt 0,4536 *kg*, ebensoviel das „Handelsgewicht" der Engländer, ihr „Troygewicht" ist 0,37324 *kg*. *H. Danneel.*

Massenwirkungsgesetz. Das von GULDBERG und WAAGE 1867 aufgestellte Massenwirkungsgesetz besagt, daß die Geschwindigkeit einer Umsetzung proportional ist dem Produkt aus den Konzentrationen aller beteiligten Stoffe. Wenn ein Stoff mit mehreren Molekülen in der Reaktionsgleichung auftritt, z. B. das Stickoxyd bei seiner Oxydation, wobei 2 *Mol. NO* mit 1 *Mol:* O_2 zusammentreten, so ist die Konzentration des Stoffes entsprechend mehrfach als Faktor einzusetzen, also die des Stickoxyds 2mal einzusetzen oder, mit anderen Worten, ins Quadrat zu erheben. Wir erhalten deshalb in diesem Falle für die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Stickstoffdioxyd bildet, die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$.

Hierin ist x die Konzentration des Stickstoffdioxyds, t die Zeit, also $\frac{dx}{dt}$ die Änderung der Konzentration des Stickoxyds in der Zeitspanne dt; $[NO]$ bedeutet die Konzentration des Stickoxyds, gemessen in Mol auf das *l*, und $[O_2]$ ebenso die Konzentration des Sauerstoffs. Die Geschwindigkeitskonstante k hängt von der Reaktionstemperatur ab. Wenn man für die Konzentrationen die ihnen proportionalen Teildrucke der Gase einsetzt, so ändert sich natürlich entsprechend den veränderten Einheiten der Zahlenwert von k.

Literatur: NERNST, Theoretische Chemie; EUCKEN, Chemische Physik u. a. *K. Arndt.*

Mastisol (GEBR. SCHUBERT, Berlin), Wundfirnis nach v. OETTINGEN, *D. R. P.* 257889, ist eine Lösung von 15 Tl. Kolophonium, 15 Tl. Sandarak, 5 Tl. Benzoe-

säureäthylester in 70 Tl. Benzol. Anwendung zur Fixierung von Verbänden. Kombinationen mit Jod als Jodmastisol, mit Naftalan, Chrysarobin u. s. w. *Dohrn.*

Materna (Dr. KLOPFER, Dresden) ist ein Nährpräparat, das nach *D. R. P.* 256 919 hergestellt wird, indem Weizen- oder Roggenkeime in hohem Vakuum strahlender Wärme ausgesetzt werden. Pulver mit 35% Eiweiß, 10% Fett, 50% Kohlenhydraten, reich an Vitamin. *Dohrn.*

Mattan-Präparate (KRIPKE, SPEIER & Co, Berlin) sind Fettpasten, bestehend aus Wasser, Vaselin und Gleitpuder nach UNNA und PINCUS, geben der Haut einen nichtglänzenden, nicht sichtbaren Überzug, der nicht fettet. Der Gleitpuder wird nach *Pharmaz. Ztg.* **1918**, Nr. 30 dargestellt, indem man Kartoffelmehl mit einer klaren ätherischen Wachslösung mischt, trocknet und mit 2% Magnesiumcarbonat vermengt. Kombinationen im Handel mit Zinkoxyd, Ichthyol, Schwefel, Teer, Quecksilber u. s. w. Eumattan-Präparate sind salbenartige Emulsionen mit essigsaurer Tonerde, Borsäure und ähnlichen Stoffen. Mattanmilch, nach *D. R. P.* 236 254, 242 301 hergestellte Emulsionen von Fettsäuren bzw. sauren fettsauren Salzen, die aus Seifenlösungen durch Neutralisation mit Borsäure erhalten werden. *Dohrn.*

Medinal (SCHERING-KAHLBAUM A. G.), Mononatriumsalz der Diäthylbarbitursäure, Veronalnatrium. Pulver und Tabletten zu 0,5 *g*, s. Diäthylbarbitursäure, Bd. III, 657. *Dohrn.*

Mehle s. Getreide, Bd. V, 704 ff.

Melantherin BH und HW (*Ciba*) sind gleich Diaminschwarz BH und HW, Bd. III, 649. Ähnlich sind die Marken BO, GS, SH. *Ristenpart.*

Melasse s. Zucker.

Meldolas Blau ist eine ältere Bezeichnung für den unter Baumwollblau R Bd. II, 125, angeführten Farbstoff. *Ristenpart.*

Melubrin (*I. G.*), 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon-4-aminomethansulfosaures Natrium, hergestellt nach *D. R. P.* 254 711 durch Einwirkung von Formaldehydbisulfitlösung auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon. Weißes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Anwendung als Antipyreticum, Tabletten zu 1 *g*. *Dohrn.*

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C = C\cdot NH\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2Na \\ \quad\;\, | \qquad | \\ CH_3\cdot N \quad CO \\ \qquad\quad N\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Mennige s. Bd. II, 509.

Menostaticum (TEMMLERWERKE, Berlin-Johannistal) enthält Ergopan und Oxymethylhydrastinin, neben Kamillen- und Viburnumextrakt, Capsella bursa pastoris. Anwendung bei Menstruationsbeschwerden. *Dohrn.*

Menthol s. Riechstoffe.

Mercaptane, *R—SH*, sind die schwefelhaltigen Analoga der Alkohole (Thioalkohole, Alkylsulfhydrate).

Sie haben ihren Namen von ihrer stark ausgeprägten Neigung, mit Schwermetallen, speziell Quecksilber, wohlcharakterisierte Verbindungen zu geben (Corpus mercurio aptum). Die Mercaptane der Fettreihe sind flüchtige Flüssigkeiten, deren *Kp* erheblich niedriger als der der entsprechenden Alkohole liegt, kaum löslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, von widerwärtigem, durchdringendem Geruch, der noch bei Gegenwart von $^1/_{460\,000\,000}$ *mg* Substanz (Äthylmercaptan) wahrgenommen werden kann (E. FISCHER, PENZOLDT, *A.* 239, 131 [1887]). Sie haben schwach sauren Charakter und lösen sich leicht in wässerigen Alkalien. Ihre Quecksilberverbindungen sind farblos, ihre Blei- und Kupferverbindungen meist gelb gefärbt. Man erhält Mercaptane leicht durch Einwirkung von alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf Alkylhalogenide oder durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumsulfhydratlösung. Auch durch Überleiten von H_2S und Alkoholen über thoriumhaltige Katalysatoren bei 270–400° können die entsprechenden Mercaptane hergestellt werden (*Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 880 [1921]). Ihr charakteristischester Vertreter, das Äthylmercaptan, ist bereits Bd. I, 759, behandelt worden. Es dient zur Fabrikation von Sulfonal, Trional und Tetronal.

Die aromatischen Mercaptane ähneln den aliphatischen. Viele Körper der Reihe erzeugen auf der Haut lästige und schwer heilbare Hautaffektionen. Zur Darstellung reduziert man aromatische Sulfochloride mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (s. auch *E. P.* 281 890 der *I. G.*), wobei als Zwischenprodukte Sulfinsäuren auftreten, oder man geht, wie es für technische Zwecke meist geschieht, von aromatischen Aminen aus, die man diazotiert, um dann die Diazogruppe durch *SH* zu ersetzen (Bd. **III**, 671). Im *D. R. P.* 433 103 (*Agfa*) ist die Herstellung von Mercaptanen der Naphthalinreihe aus Aminonaphthalinsulfosauren beschrieben; über Verwendung s. Naphthalinabkömmlinge. Im *E. P.* 279 136 der *I. G.* werden Polysulfide zur Zersetzung der Diazoverbindungen empfohlen. Von den aromatischen Mercaptanen sind die Thiosalicylsäure (Bd. **II**, 244) sowie ihre Substitutionsprodukte technisch wichtig; sie wird zur Herstellung von indigoiden Farbstoffen (Bd. **VI**, 251 ff.) verwendet. Auch Chlorthiophenole sowie die durch die Arbeiten von R. HERZ (*D. R. P.* 360 690, 367 344 6, 370 854) leicht zugänglich gewordenen o-Aminothiophenole (Bd. **VI**, 252) werden zum Aufbau von indigoiden Farbstoffen (*D. R. P.* 364 822, 367 493, 371 258, 374 503) benutzt. *F. Ullmann* (*G. Cohn*).

Mercerisation s. Bd. **II**, 148.

Mercinol (ENGEL-APOTHEKE, Berlin) ist ein 40% metallisches Quecksilber enthaltendes Öl. Anwendung gegen Syphilis. *Dohrn.*

Mergal (*Riedel*), Mischung von 1 Tl. Mercuricholat und 2 Tl. Tannalbin. Das Mercuricholat wird hergestellt durch Umsetzen von Mercuriacetat oder -nitrat in wässeriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit cholsaurem Natrium (*D. R. P.* 171 485, 224 980, 225 711, 231 396). In Wasser unlösliches, gelbliches Pulver. Anwendung als Mittel gegen Syphilis. *Dohrn*

Merjodin s. Sozojodol.

Merkurol (PARKE, DAVIS & Co., Detroit), Nucleinquecksilber mit 10% *Hg*. Bräunliches Pulver, Anwendung bei Gonorrhöe, Augenentzündungen u. s. w. *Dohrn*

Merlusan (Dr. BAYER & Co., Budapest), Di-p-oxyphenylaminopropionsaures Quecksilber, Tyrosinquecksilber. Herstellung nach *D. R. P.* 267 411 und 267 412 durch Erhitzen von Tyrosin mit Quecksilberoxyd oder -acetat. Weißes, amorphes Pulver mit 52,8% *Hg*, unlöslich in Wasser. Anwendung bei Syphilis in Tabletten. *Dohrn.*

Mesitylen, 1,3,5-Trimethylbenzol, ist eine farblose Flüssigkeit. *Schmelzp.* $-57{,}5^0$; *Kp* 164^0; D_{15}^{15} 0,8585.

CH_3 — ⬡ — CH_3, | CH_3

Es findet sich im Sumatra-Erdol, im Steinkohlenteer, in welchem es den Hauptbestandteil der Trimethylbenzole bildet (K. E. SCHULZE, *B* **10**, 410 [1877]) Isolierung aus Teerol s. JACOBSEN, *A.* **184**, 199. Darstellung aus Aceton und Schwefelsäure s. KUSTER und STALLBERG, *A.* **278**, 210 [1894]; NOYES, *Amer. chem Journ.* **20**, 807 [1898]; durch Katalyse von Aceton unter Druck (W. IPATJEW, *B.* **59**, 2035), durch Erhitzen von Aceton und Salzsaure unter Druck entstehen bis zu 43% Mesitylen (W. IPATJEW, *B* **63**, 3072 [1930]).

Ein Derivat des Mesitylens ist das Mesidin, 2-Amino-1,3,5-mesitylen. *Kp* 233^0, *D* 0,9633. Man erhalt es durch Kernmethylierung des Anilins, wobei p-Toluidin und m-Xylidin als Zwischenprodukte auftreten (Bd **I**, 244), ferner durch Nitrierung u s w von Mesitylen. Ohne technische Bedeutung. *F. Ullmann* (*G. Cohn*).

Mesotan (*I. G*) Salicylsäuremethoxymethyläther, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$, hergestellt nach *D. R. P.* 137 585 und 146 849 durch Reaktion von Chlormethylather auf Natriumsalicylat bei etwa 40°. Klare, ölige Flüssigkeit, die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löst; in Wasser unlöslich. Verseifung schon mit Wasserdampf. Anwendung äußerlich bei Rheumatismus, Pleuritis, Furunkeln, Mastitis, Pruritus in 50%iger Lösung mit Öl. *Dohrn.*

Mesothorium s. Radioaktivität.

Messing ist die zusammenfassende Bezeichnung für die Legierungen des Kupfers mit Zink. Zink wirkt als Zusatz auf Kupfer ähnlich wie Zinn — es härtet das Metall und macht es besser gießbar. Die härtende Wirkung des Zinks ist jedoch

geringer als die des Zinns; andererseits aber ist das Messing verhältnismäßig geschmeidiger und daher besser durch Walzen u. s. w. zu verarbeiten als die Bronze, vor der es außerdem den Vorzug eines geringeren Preises hat. Der Zinkgehalt der verschiedenen Messinglegierungen geht normalerweise nicht über 50, meist nicht über 45% hinaus. An Verunreinigungen finden sich im Messing in erster Linie Blei und Eisen (dem zur Herstellung verwendeten Zink entstammend); absichtlich werden gewissen Messingsorten zugesetzt: Blei, Zinn, Mangan, Eisen, Nickel und Aluminium. Diese als Sondermessing bezeichneten Legierungen werden vielfach unter besonderen Handelsnamen geführt.

Nach dem Zustandsschaubild der Kupfer-Zink-Legierungen (s. Legierungen, Bd. VII, 292, Abb. 141) ist grundsätzlich zu unterscheiden:

a) Messing mit bis zu rund 37% Zink, nur aus einer Art von Mischkrystallen bestehend (α-Krystalle).

b) Messing mit 37 bis etwa 55% Zink, aus zwei Arten von Mischkrystallen zusammengesetzt (α- und β-Krystalle).

Dazu kommen Legierungen noch geringeren Kupfergehaltes, die als Hartlote in der Technik Verwendung finden (s. Löten, Bd. VII, 383).

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden unter *a)* und *b)* genannten Messingarten liegt darin, daß das erste bei gewöhnlicher Temperatur stark verformt (gewalzt) werden kann, während das aus 2 Arten Mischkrystallen bestehende Messing unter denselben Bedingungen weniger verformbar ist. Bei Rotgluttemperatur ist dieses dagegen leicht formänderungsfähig, während jenes nur unter Einhaltung besonderer Versuchsmaßregeln verarbeitet werden kann. Im übrigen finden sich die allgemeinen Angaben über die Zink-Kupfer-Legierungen unter Legierungen (Bd. VII, 291).

a) Das kalt reckbare Messing läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur walzen, ziehen, pressen, prägen und drücken. Dabei müssen aber die Verunreinigungen durch andere Metalle gering sein. Durch das Verarbeiten bei gewöhnlicher Temperatur wird seine Festigkeit und Härte stark gesteigert unter gleichzeitigem Abfall der Dehnung; so ist im Messing mit 67% Kupfer durch Kaltrecken die Zugfestigkeit von rund 28 im geglühten Zustande auf 65 kg/mm^2 zu steigern; die Dehnung sinkt dabei von rund 50 auf einige Prozent (s. Legierungen, Bd. VII, 292).

Durch die Kaltreckung erhält das Messing Spannungen, die bei längerem Lagern, besonders bei Einwirkung der Atmosphärilien oder gar von ätzenden Substanzen sowie bei Temperaturwechseln zum Reißen der Gegenstände führen können (s. unter Reckspannungen). Ein Glühen nach der Bearbeitung macht das Material wieder weich und behebt die Spannungen; zur Beseitigung der Reckspannungen genügt aber schon eine Temperatur von rund 200°, die Walzhärte bleibt dabei bestehen. Das *spez. Gew.* des α-Messings liegt bei rund 8,4 bis 8,9; es ist umso höher, je höher der Kupfergehalt ist. Die elektrische Leitfähigkeit sinkt mit steigendem Zinkgehalt sehr schnell; sie beträgt bei 20% Zink nur noch 20 (gegen 58 des reinen Kupfers). Der Korrosionswiderstand des kalt reckbaren Messings ist recht gut; jedoch nimmt es unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit eine unschöne bräunliche Farbe an. Gegen Seewasser ist eine Legierung mit 70% Kupfer, der noch 1% Zinn zugefügt wird, besonders widerstandsfähig; sie wird zu Kondensatorrohren verwendet. Über die Verarbeitung und die wichtigste Verwendung der verschiedenen Arten des kalt reckbaren Messings finden sich nähere Angaben weiter unten bei Besprechung der Dinormen. Daneben ist noch zu erwähnen die Verwendung zu kunstgewerblichen Zwecken wegen seiner goldähnlichen Farbe (meist mit etwa 67 oder mit 90% Kupfer); im Handel führt es dann eine ganze Reihe verschiedener Namen, z. B. Arkometall, Bathmetall, Birmingham-Platina, Bobierres Metall, Chrysorin, Cuivre poli, Cymbelmetall, Goldal, Goldkupfer, Mannheimer Gold (89,5% *Cu*, 10% *Zn*, 0,5% *Sn*), Mosaikgold, Mosaisches Gold, Musivgold, Neumessing, Nippsachenbronze,

Oreide, Princemetall, Similor, Talmigold u. a. Eine ähnliche Verwendung ist die zu unechtem Blattgold (s. Bd. **II**, 396). Vielfach findet sich hier auch ein Zusatz von Zinn bzw. ein Ersatz eines Teiles des Zinks durch Zinn; es ergibt sich damit ein Übergang zum Rotguß bzw. zur Bronze (Bd. **II**, 700). Auch geringere Zusätze (einige Zehntel %) Aluminium werden angewendet.

b) Das warm schmiedbare Messing mit 55—63% Kupfer ist auf der Strangpresse oder durch Walzen in Rotglut zu runden oder profilierten Stangen verarbeitbar, aus denen durch einen weiteren Preßvorgang Formkörper hergestellt werden können; ebenso kann es zu Blechen und Rohren warm verarbeitet werden. Es erhält teilweise einen höheren Gehalt (bis zu 2% und mehr) an Blei, der es gut bearbeitbar mit schneidenden Werkzeugen macht; auch der Zinn- und Eisengehalt erreichen Grenzen bis zu 1%, wirken aber nachteilig auf die Verarbeitbarkeit ein. Bei genügend hohem Kupfergehalt (über 60%) hat es noch eine gewisse Bildsamkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur. Durch die Warmverarbeitung werden die Festigkeitseigenschaften sehr verbessert. Ein warm verarbeitetes Messing mit rund 60% Kupfer und 40% Zink hat beispielsweise eine Zugfestigkeit von 42—44 kg/mm^2 bei 25—35% Dehnung. Durch verschieden hohen Kupfergehalt und außerdem durch Unterschiede in der Preß- und Wärmebehandlung lassen sich daher die Festigkeitseigenschaften verschieden ausbilden. Das *spez. Gew.* des warm schmiedbaren Messings ist etwa 8,35, seine elektrische Leitfähigkeit etwa 15. Der Korrosionswiderstand des warm schmiedbaren Messings ist geringer als der des kalt reckbaren, da die eine zinkreichere Sorte der Mischkrystalle, die bei dem letzteren nicht vorhanden ist, aus dem Material herausgelaugt werden kann.

Verwendung findet das warm schmiedbare Messing einmal als Gußmaterial zu Apparateteilen, dann aber besonders im gepreßten Zustand zu Armaturen, Teilen im elektrischen Apparatebau, Schrauben, Nieten, Geschoßzündern, in der Uhrenindustrie für Räder, Schrauben, Federn u. s. w. Nähere Angaben s. unter Besprechung der Dinormen. Einzelne Arten des warm schmiedbaren Messings sind ebenfalls mit Sondernamen belegt; so bezeichnet Muntzmetall oder Naval-Brass eine besonders im Schiffbau verwendete Legierung mit 60—62% Kupfer. Glanzmessing besteht aus 60% Kupfer und 40% Zink. Einzelne der bei Besprechung des kaltreckbaren Messings angeführten Phantasienamen werden auch für die ebenfalls für kunstgewerbliche Zwecke benutzten warm schmiedbaren Messingsorten benutzt.

Eine Anzahl Einzelsorten von Messing haben althergebrachte Namen, die auch jetzt noch angewendet werden, wenngleich nach den Deutschen Industrie-Normen eine zweckmäßige Einteilung und Benennung geschaffen ist (s. weiter unten). Von diesen älteren Bezeichnungen sind zu nennen:

Tombak: rötliches Messing mit hohem Kupfergehalt (70% und mehr), das wegen seiner goldähnlichen Farbe besonders im Kunstgewerbe verwendet wird.

Tafelmessing: kaltreckbares, sehr reines Messing, das zu Blechen verarbeitet wird

Patronen- oder Kartuschmessing: ein kaltreckbares Messing mit 67—72% Kupfer, das sich besonders gut kalt ziehen läßt.

Druckmessing: billigstes kaltreckbares Messing (Kupfergehalt 62—63%)

Gußmessing, Gelbguß: Messing, das zu Gießereizwecken dient; es ist verschieden in Zusammensetzung und Reinheit. Für hochwertige Güsse dient ein Messing von der Zusammensetzung des kaltreckbaren, für geringe Zwecke wird Material mit einem Kupfergehalt bis herunter zu 55% verwendet.

Weichmessing: warm reckbares Messing, dessen Kupfergehalt aber noch so hoch liegt (etwa bei 60%), daß es bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Bildsamkeit besitzt.

Schraubenmessing (Uhrenmessing). warmreckbares Messing geringeren Kupfergehaltes (58%), das sich besonders gut warm pressen und mit schneidenden Werkzeugen bearbeiten läßt, meist mit Bleizusatz.

In den Deutschen Industrie-Normen behandelt das Blatt Din 1709 die Messingsorten; die wesentlichsten Angaben daraus (Ausgabe Juli 1930) sind in nachstehender Tabelle 1 zusammengefaßt[1]. Ferner unterrichten über Abmessungen u s w. die Blätter 1751 (Messingblech), 1755 und 1775 (Messing-

[1] Die Tabelle behandelt die Normen nur auszugsweise. Wegen der Einzelheiten muß auf das Normblatt selbst verwiesen werden. Maßgebend ist dabei die jeweils neueste Angabe, die durch den BEUTH-Verlag G. m. b. H, Berlin S 14, Dresdenerstraße 97, zu beziehen ist.

Tabelle 1. Einteilung der Messing-Legierungen nach Din 1709.

Art	Benennung	Kurzzeichen	Ungefähre Zusammensetzung: Cu %	Zusätze %	Zn %	Verarbeitung und Beispiele für Verwendung
Gußmessing	Gußmessing 63	GMs 63	63	bis 3 Pb	Rest	Guß für Gehäuse, Armaturen u. s. w.
	Gußmessing 67	„ 67	67	bis 3 Pb	„	
	Sondermessing, gegossen	So–GMs	55–62	$Mn+Al+Fe+Sn$ bis zu 7,5%[1]	„	Gußstücke hoher Festigkeit; Schiffsschrauben, Beschlagteile u. s. w.
Walz- und Schmiedemessing	Hartmessing (Schraubenmessing)	Ms 58	58	2 Pb	„	Warm preß- und schmiedbar; Stangen für Schrauben, Profile für Elektrotechnik, Instrumente, Warmpreßteile für Armaturen, Bleche für Uhren, Schloßteile u. s. w.
	Schmiedemessing (Muntzmetall)	„ 60	60	–	„	Warm preß- und schmiedbar, mäßig kalt bieg- und prägbar; Stangen, Drähte, Bleche, Rohre; Kondensatorplatten, Vorwärmer und Kühlrohre
	Druckmessing	„ 63	63	–	„	Zum Ziehen, Drücken, Prägen; Bleche, Stangen, Bänder, Drähte für Apparatebau, Rohre im Schiffbau
	Halbtombak (Lötmessing)	„ 67	67	–	„	Zum Ziehen und Drücken; Bleche, Rohre, Stangen, Profile, Drähte, Federn, Holzschrauben, Patronenhülsen
	Gelbtombak (Schaufelmessing)	„ 72	72	–	„	Zum Ziehen, Drücken, Prägen bei höchsten Anforderungen an Dehnbarkeit und Haltbarkeit; Drähte, Bleche, Profile für Turbinenschaufeln
	Hellrottombak	„ 80	80	–	„	Gut kalt bearbeitbare Bleche, Metallwaren, Metalltücher
	Mittelrottombak	„ 85	85	–	„	
	Rottombak	„ 90	90	–	„	
	Sondermessing, geschmiedet	So–Ms	55–60	$Mn+Al+Fe+Sn$ bis zu 7,5% nach Wahl	„	Warm preß- und schmiedbar; Bleche, Rohre, Profile, Warmpreßteile hoher Festigkeit, Kolbenstangen, Dampfturbinenschaufeln

[1] Zulässig ist hier außerdem ein Nickel-Gehalt bis zu 5% unter entsprechender Herabsetzung des Kupfergehaltes.

rohr), 1756 (Rundmessing) 1757 (Messingdraht), 1758 (Rundmessing), 1759 und 1760 (Flachmessing), 1761 und 1762 (Vierkantmessing), 1763 und 1764 (Sechskantmessing), 1765 (Winkelmessing).

Die Normung der zulässigen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung sowie der vorzuschreibenden Festigkeitseigenschaften ist noch nicht abgeschlossen; sie liegt z. Z. nur für die Gußmessingsorten vor (Tabelle 2).

Tabelle 2. Leistungen für Messing, Gußstücke[1] nach Dinorm 1709.

Benennung	Kurzzeichen	Zugfestigkeit kg/mm^2 mind.	Dehnung % mind.	Brinellhärte kg/mm^2 mind.	Biegegröße mind.
Gußmessing 63	GMs 63	15	7	45	–
Gußmessing 67	GMs 67	18	20	40	33
Sondermessing A gegossen[2]	So–GMs A	30	10	–	–
Sondermessing B gegossen[2]	So–GMs B	35	45	90	50
		45	28	120	33
		60	15	150	20

[1] Das Normblatt enthält auch noch genaue Angaben über die zulässigen Höchstgehalte an Mn, Al, Fe, Sn, Sb, As, P, Pb sowie die Abweichungen im Kupfergehalt.

[2] Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß innerhalb des Bereiches dieser Legierungsreihen patentierte Legierungen bestehen. — Zur Bestellung von Sondermessing B ist die gewünschte Zugfestigkeit, die innerhalb der oben angeführten Grenzen gewählt werden kann, anzugeben.

Durch Zusätze von Eisen, Mangan, Aluminium, Nickel, ferner auch Zinn und Blei können die Warmverarbeitbarkeit und die Festigkeitseigenschaften des Messings mit etwa 55 bis 60% Kupfer beträchtlich erhöht werden; es wird eine ganze Reihe von derartigen Legierungen in den Handel gebracht, die sich durch besondere Festigkeit und Zähigkeit, gute Bearbeitungsfähigkeit sowie auch durch einen guten Korrosionswiderstand auszeichnen und als Sondermessinge zu bezeichnen sind. Sie werden vielfach — zu Unrecht — auch als Eisen- oder Manganbronzen bezeichnet. Zu nennen sind: Deltametall (Bd. III, 557), Duranametall (Bd. IV, 91), Boschmetall, Hohenzollernbronze, Aternabronze, Spreemetall, Admosbronze, Bullbronze u. a. Die Sondermessinge werden sowohl in Form von Gußstücken wie durch Walzen oder Pressen verarbeitet benutzt. Die Festigkeitseigenschaften schwanken je nach Zusammensetzung und Verarbeitung; als Anhaltswerte dienen nebenstehende Angaben (s. auch Deltametall und Duranametall sowie Tabelle 1 und 2).

Zustand	Zugfestigkeit *kg/mm²*	Dehnung %
Guß	40 - 70	10 - 20
gewalzt oder gepreßt .	50 - 85	25 - 15

Die Sondermessinge finden Verwendung wie die Messinglegierungen besonders dann, wenn erhöhte Beanspruchungen gestellt werden, so für Schiffschrauben, Armaturen aller Art, Ventile, Lagerschalen, Holländer-Messer u. s. w.

Literatur: Werkstoffhandbuch Nichteisenmetalle Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Verein Deutscher Ingenieure, BEUTH-Verlag, Berlin 1927. — REINGLASS, Chemische Technologie der Legierungen, Leipzig 1926. — LEDEBUR-BAUER, Die Legierungen in ihrer Anwendung fur gewerbliche Zwecke. Berlin 1924. *E. H. Schulz.*

Mesurol (*I. G.*). Basisches Wismutsalz des Dioxybenzoesäuremethylesters in 20%iger Emulsion in Olivenöl. Das gelbliche Pulver ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wismutgehalt etwa 55%. Anwendung bei Syphilis, äußerlich leicht resorbierbar, auch intramuskulär anzuwenden. *Dohrn.*

Metachromfarbstoffe (*I. G.*) sind licht-, walk-, schwefel- und dekaturechte Beizenfarbstoffe, die **einbadig** unter Zusatz von Metachrombeize (neutralem Kaliumchromat und Ammonsulfat) auf Wolle gefärbt werden können und Baumwolle nahezu weiß lassen.

Metachromblau GFL. — Metachromblauschwarz 2 BX, 1912. — Metachrombordeaux R, 1902, Azofarbstoff aus Pikraminsaure und einem m-Aminoarylsulfamid, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem mit orangebrauner Farbe löslich (*D. R. P.* 135 016). — Metachrombraun B in Teig, 1900, ist der Azofarbstoff aus Pikraminsäure und m-Phenylen- bzw. Toluylen- bzw. Chlor-m-phenylendiamin nach *D. R. P.* 112 819 und 118 013, in kaltem Wasser unloslich, in heißem orangerot löslich. Die Marke V, 1911, ist erheblich roter. — Metachrombrillantblau BL, 8 RL. — Metachromgrün G. — Metachromolive B, 1909 und 2 G, 1915. — Metachromolivebraun G, 1908. — Metachromorange 3 R, doppelt, 1909. — Metachromschwarz A, 1920; AG; A ist maßig walkecht. — Metachromviolett B, 1912. *Ristenpart.*

Metaferrin (LECINWERK, Hannover) ist ein kolloidales, darmlösliches Eisen-Eiweiß-Metaphosphat mit 10% Eisen und 3% Phosphorsäure, Herstellung nach *D. R. P.* 237 713, 241 560. Gelbbraunes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Tabletten zu 0,25 und 0,5 *g*. Arsen-Metaferrin mit 0,1% As_2O_5. Jod-Metaferrin mit 8% Jod, an Eiweiß gebunden. Metaferrose mit Hilfe von Alkali bereitete 4%ige Lösung von Arsen-Metaferrin. *Dohrn.*

Metallätzung (Kaustik, chemische und elektrochemische Ätzung, chemische Metallgravüren, Elektrogravüren) ist eine chemische Technik, welche, für künstlerische und gewerbliche Zwecke schon in früheren Zeiten handwerksmäßig betrieben, eine verhältnismäßig beschränkte Anwendung fand (z. B. Ätzen von Stahl, insbesondere den mittelalterlichen Waffen, und kunstgewerblichen Gegenständen, für Stahldruck, Ätzen von Kupfer, Zinn und Stahl für Radierungen u. dgl.). Heute spielt die Metallätzung infolge der hoch entwickelten Metall- und Vervielfältigungsindustrie eine große Rolle. Die Metallätzung ist von ausschlaggebender Bedeutung für die

photochemischen Vervielfältigungsverfahren, wie z. B. Photogravüre, Heliogravüre, für die Herstellung von Buchdruckklischees, beim Stahl- und Zinkdruck, und besonders auch in Verbindung mit der Metallfärbung (s. d.) für die Herstellung von Metallschildern, Uhrzifferblättern, Metallskalen, Maßstäben, in der Bijouterie u. s. w. Weiterhin spielt die Metallätzung in der Metallographie zur Erkennung der Struktur der Legierungen eine wichtige Rolle.

Wenn man auf die ungeschützte Oberfläche eines Metalles entsprechende Lösungsmittel, z. B. Säuren, Säuregemische, alkalische Laugen, Salzlösungen u. dgl., einige Zeit einwirken läßt, findet ein Angriff der Metalloberfläche statt. Da die Struktur der Metalle und Legierungen stets krystallinisch, wenn auch, je nach vorhergegangener Bearbeitung, noch so klein krystallinisch ist, findet dabei eine Bloßlegung dieses Kleingefüges statt, welche sich in einer Anätzung oder Mattierung kundgibt. Geschieht diese Einwirkung nur stellenweise auf einer Metalloberfläche, indem bestimmte Stellen von ihr (Zeichnungen) durch schützende Überzüge (Decklacke u. dgl.), vor der lösenden Einwirkung bewahrt werden, so erhält man Bilder auf Metall (Ätztechnik), und je nachdem man die Zeichnung selbst oder deren Zwischenräume dem Angriffe aussetzt, erscheinen vertiefte oder erhabene Bilder (Tiefätzung oder Hochätzung). Beim Hochätzen wird die Metalloberfläche mit dem Decklack bemalt oder bedruckt, so daß nach dem Ätzen und Entfernung der Schutzschicht die Zeichnungen, welche durch das Abdecken geschützt waren, erhöht erscheinen. Beim Tiefätzen wird zuerst das ganze Metall mit der Deckmasse überzogen und hierauf die Zeichnung durch Radieren u. s. w. entblößt; nach dem Ätzen und Entfernen des Deckgrundes erscheint die Zeichnung vertieft.

Man unterscheidet: gewöhnliches chemisches Ätzen durch direktes Einwirken von geeigneten, metallösenden Stoffen (Säuren oder Salzen) und das elektrochemische sog. galvanische Ätzen (Galvanokaustik, Elektrokaustik, Elektrogravüre). Beim chemischen und elektrochemischen Ätzen wird an Stelle der beim Gravieren geleisteten mechanischen Arbeit chemische Lösungsarbeit angewandt.

Das elektrochemische Ätzen besteht darin, daß man das geeignete, vorbereitete, also abgedeckte Metall als Lösungselektrode in ein entsprechendes Lösungsbad bringt, das an und für sich nicht oder nur schwach auf das betreffende Metall einwirkt, sondern erst beim Durchgang des elektrischen Stromes; die hierbei an die Anode wandernden Ionen bewirken dann die Lösung.

Die stofflichen Veränderungen beim chemischen Ätzen bestehen darin, daß das Metall in Form von Metallsalzen in die Ätzlösung übergeht. Dabei bilden sich Reaktionsprodukte, die teils gasförmig (Wasserstoff, nitrose Gase), teils leicht, teils schwerer lösliche Stoffe sind. Die Gase entweichen, die anderen Stoffe bleiben in der Lösung. Dadurch, daß beim chemischen Ätzen der wirksame Stoff an Konzentration, d. i. an Menge, abnimmt, die Reaktionsprodukte dagegen sich in der Lösung anhäufen, wird der Vorgang bald behindert und zum Stillstande gebracht. Zur Förderung des Ätzprozesses müssen die Reaktionsprodukte, die sich an der Metalloberfläche ansammeln, möglichst oft entfernt werden. Es muß die Ätzflüssigkeit an der Metallfläche möglichst oft erneuert werden. In der Praxis erfüllt man diese Forderung durch häufigeres Durchrühren der Ätzlösung, durch beständiges Bewegen der Metallwaren mit der Hand oder durch mechanische Vorrichtungen, wie Schaukelwannen oder Bewegungsvorrichtungen in geschlossenen Kästen mit (Ätzmaschinen). Man unterscheidet daher sog. Handätzung und Maschinenätzung. Dabei soll die Bewegung unregelmäßig sein, da sonst die Ätzwirkung nach einer Richtung stärker sein würde als nach der anderen (unregelmäßige Ätzung). Die Ätzmaschinen spielen bei der Massenfabrikation eine große Rolle, in neuerer Zeit auch die Ätzung durch Spritzverfahren. (Mechanisches Ätzen durch Sandstrahlgebläse).

Bei der elektrochemischen Ätzung hat man den Vorteil, daß belästigende Gasentwicklung unterbleibt, daß die Ätzung glatt, ohne Unterfressung vor sich

geht, daß keine Temperaturerhöhung, die den Ätzgrund beschädigen könnte, zu befürchten ist, und daß die Lösungsstoffe besser ausgenutzt werden. Trotz dieser Vorteile wird die elektrolytische Ätzung bisher in den Metallindustrien in verhältnismäßig geringem Ausmaße angewandt und meist nur für Sonderzwecke, z. B. Gold- und Silberätzungen. Die Gründe hierfür sind folgende: Das chemische Ätzen erfordert nichts weiter als eine Wanne und ein Gestell, womit man in der Zeiteinheit Massenätzungen vornehmen kann; die Ätzlösung wirkt sicher und ist leicht und billig zu regenerieren, die galvanische Ätzung hingegen bedingt bei Mengenherstellung eine Maschineneinrichtung, Meß- und Schalterinstrumente, die schon mehr Anschaffungskosten verursachen. Dann besteht bei der galvanischen Ätzung ein Nachteil, daß, wenn einige Millimeter tiefe Ätzungen hergestellt werden sollen, die sog. Randwirkung auftritt, d. i. die Erscheinung, daß infolge der Stromlinienstreuung die Ätzung am Rande wesentlich tiefer als in der Mitte ausfällt, u. zw. umsomehr, je größer die ätzende Fläche ist.

Das Übertragen der Zeichnungen oder Bilder geschieht auf sehr verschiedene Weise, so z. B. durch Aufmalen, Pauspapier, Schablonen, Aufstempeln, Maschinendruck, Umdruckverfahren, photographische Verfahren, Asphalt- oder Chromverfahren u. s. w. (s. Reproduktionsverfahren); will man verschieden tief ätzen (Abstufung der Ätzung), so deckt man die Stellen, die nur schwach geätzt werden sollen, nachdem sie entsprechend geätzt wurden, mit Decklack und ätzt dann weiter. Für die Erzielung einwandfreier Ätzungen ist zu beachten:

Das zu ätzende Metall (z. B. Bleche) muß ein gleichmäßiges Gefüge haben, muß fettfrei und metallisch blank sein. (Über die Vorbereitungen dazu s. Galvanotechnik, Bd. V, 476.) Auch dürfen sich keine Spritzer des verwendeten Deckgrundes darauf befinden. Der Deckgrund muß festhaften und gegen die Ätzlösungen widerstandsfähig sein. Aufgeschmolzene Deckschichten sind widerstandsfähiger, also sicherer, als aufgetrocknete Harz- und andere Lösungen. Es müssen zweckentsprechende Ätzlösungen verwendet werden.

1. Deckmittel. Ätz- (Deck-) Grund. Als Deckmittel verwendet man sehr verschiedenartige Mischungen. Beispielsweise seien folgende angeführt:

Asphaltlack; ferner: 100 Tl. Burgunderharz, 100 Tl. Kolophonium, 80 Tl. Nußöl werden zusammen geschmolzen und so lange erhitzt, bis die Masse lange Fäden bildet. Weiter wird eine Mischung aus 2 Tl. Wachs, 1 Tl. Asphalt und 1 Tl. Mastix empfohlen, oder 3 Tl. Wachs und 4 Tl. Asphalt oder 16 Tl. Mastix, 50 Tl. Burgunderharz und 125 Tl. Wachs werden in 200 Tl. geschmolzenen Asphalt eingetragen und nach dem Erkalten 500 Tl. Terpentinöl zugesetzt. Für Hochätzungen verwendet man 1 Tl. syrischen Asphalt, gelöst in 2 Tl. Terpentinöl, oder geschmolzene Mischungen von je 1 Tl. Asphalt, Kolophonium und Wachs, nach dem Kaltwerden mit 6 Tl. Terpentinöl verdünnt. Fur galvanische Ätzungen stellt man sich eine Mischung aus 4 Tl. Wachs, 4 Tl. Asphalt und 1 Tl. Pech her. Für stark saure Lösungen benutzt man einen Ätzgrund aus 1 Tl. schwarzem Pech, 2 Tl. japanischem Wachs, 1,5 Tl. Kolophonium und 1 Tl. Dammarharz unter Verdünnung mit 1 Tl. Terpentinöl. Als Atzgrund für den Kupferstich wird eine zusammengeschmolzene Mischung aus 8 Tl. Wachs, 1 Tl. Mastix, 4 Tl. Burgunderharz, 8 Tl. Asphalt mit $^1/_3$ Tl. *konz.* Lösung von Guttapercha in Benzol verwendet.

2. Ätzflüssigkeiten. Als Ätzmittel seien für die verschiedenen Metalle folgende angeführt:

Aluminium: verdünnte Salzsäure mit Aluminiumchlorid; alkoholische Salzsäure; alkoholische Eisenchloridlösung; Kali- oder Natronlauge. Antimon und dessen Legierungen: verdünnte Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure; Zink: verdünnte Salpetersäure; Eisenchloridlösung, Mischung aus einer Lösung von Natriumbisulfat und Kaliumnitrat, Ammoniumpersulfat; Blei: Eisenchlorid unter Zusatz von Seignettesalz zum Lösen des entstehenden Chlorbleies. Zinn: Salzsaure unter Zusatz von Eisenchlorid und Kaliumchlorat. Das gleiche gilt für Nickel und Kobalt. Eisen und Stahl: Salpetersäure; zum Anätzen: 1 Tl. Säure, 4–8 Tl. Wasser. Zum Tiefätzen: gleiche Teile Säure und Wasser; ferner Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure und Chromsäure; Quecksilberchlorid; Chromsäure, Bromsalzsäure; Jod-Jodkalium, Kupfer-Ammoniumchlorid. Chromsäure-Schwefelsäure z. B. 150 *g* Kaliumbichromat, 200 *g* *konz.* Schwefelsäure, 800 *g* Wasser. Gleiche Teile konzentrierter Lösungen von Kaliumnitrat und Kaliumbisulfat; auch Ammoniumpersulfatlösungen. Gasförmige Salzsäure für Säbelklingen; Ätzpulver: eine Mischung von 50 *g* Kupfervitriol und 50 *g* Kochsalz. Schwer angreifbare Sonderstähle: je nach Beschaffenheit die angegebenen Ätzmittel, besonders auch Pikrinsäure. Gold und Silber, vorzugsweise elektrochemische sog. galvanische Ätzung im Cyankaliumbade. Kupfer: Eisenchloridlösung mit Zusatz von Salzsäure und Kalium-

chlorat; Kupferchlorid, Chromsäure. Kupferlegierungen (Messing, Tombak): Salpetersäure (besonders für Schablonenätzung versetzt mit etwas Natriumnitrit), Eisenchloridlösung unter Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat, Kupferchlorid, Chromsäure. Die gebrauchte Eisenchloridlösung wird regeneriert durch Einstellen von Eisenblech (Kupferfällung) und Oxydation der von Kupfer getrennten Eisenchlorürlösung mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu Eisenchlorid; Bronze: wie Messing. Elektrochemisches (galvanisches) Ätzen für Eisen und Stahl: Chlorammoniumlösungen; für Kupferlegierungen: Kupfervitriollösungen oder Schwefelsäurelösungen; für Zink: Zinksulfatlösungen. Für metallographische Ätzungen werden verwendet: Salpetersaure, alkoholische Salz- und Salpetersäure, Kupfer-Ammoniumchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsaure, Kaliumpersulfat u. s. w.

Literatur: GEORG BUCHNER, Das Ätzen und das Färben der Metalle 1922 M. Krayn, Berlin. — G. BUCHNER, Hilfsbuch für Metalltechniker 1923. Springer, Berlin. — SCHUBERT, Ätzen der Metalle. Hartleben, Wien. —. HANEMANN, Einführung in die Metallographie. Seydel, Berlin 1916. — Metallographie von E. HEYN und O. BAUER, Sammlung Göschen. *Georg Buchner.*

Metallfärbung, auch Beizen, Patinieren, Bronzieren genannt, ist die Bezeichnung für die farbige Beeinflussung oder Veränderung der Metalloberflächen durch chemische oder elektrochemische Vorgänge (chemische und elektrochemische Metallfärbung), der sich auch die Farbänderungen durch mechanische Bearbeitung verschiedener Art anschließen (mechanische Metallfärbung). Die Metallfärbung, hervorgegangen aus einer alten, handwerkmäßigen Technik, ist heute eine vorzugsweise chemische Technik (Oberflächentechnik), welche künstlerisch und gewerblich, teils zur Verschönerung, Veredelung und Anpassung der Metalloberflächen, teils auch zu ihrem Schutze[1] gegen frühzeitige Veränderung durch die Atmosphärilien, oft auch zum Zwecke der Täuschung (um den Metallgegenständen das Ansehen eines höheren Wertes oder eines gewissen Alters zu verleihen), seit alter Zeit ausgeführt wird.

Neuerdings wird die Färbung, welche Metalle bzw. Metallegierungen durch gewisse Chemikalien erfahren, auch wissenschaftlich und praktisch in der Metallographie verwertet, da man durch das Auftreten oder Ausbleiben gewisser Färbungen Schlüsse ziehen kann auf die Struktur des Kleingefüges und die Verteilung der Metalle in Legierungen. Auch für gewisse praktische Zwecke, z. B. orientierende Prüfung von Legierungen auf ihre Zusammensetzung, z. B. Kupfergehalt des Messings, kann die Beobachtung hinsichtlich der färbenden Einwirkung gewisser Lösungen wertvoll verwendet werden. Denn bei der Bildung von Mischkrystallen wird, abgesehen von der Änderung der mechanischen Eigenschaften, wie z B. Härte, Farbe u. s. w., das chemische Potential und damit die Angreifbarkeit verändert (s. später).

Die Metallfärbung bildete früher ein eng begrenztes Arbeitsgebiet der Erzgießer, Kupfer-, Gold- und Silberschmiede, Stahlarbeiter, Plattner und Waffenschmiede, Büchsenmacher, Medaillenhersteller u. s. w. Von jeher wurde z. B. das ganz oder stellenweis dünne, zwecks Färbung vorgenommene Vergolden oder Versilbern von Kupfer, Messing, Bronze, Stahl u. s. w. oder die oberflächliche Nuancierung, d. h. Legierungsveränderung von Goldlegierungen ausgeübt (sog. Farbegeben, Colouring, mettre en couleur); dann das Schwarzfärben von Kupfer, Eisen und Stahl, die blauen Anlauffarben auf Eisen und Stahl, das Braunfärben, sog. Brünieren, von Stahl, Kupfer, Messing, Bronze, ferner die grüne Patinierung von Kupfer und Kupferlegierungen, Färben von Bronzepulvern u. s. w. Heute ist die Metallfärbung infolge der ausgedehnten Entwicklung der Metallindustrie und ihrer notwendigen Anpassung an die neuzeitlichen künstlerischen und Geschmacksrichtungen ein großes, allgemeines, technisches Bedürfnis geworden, sowohl für Einzelgegenstände als auch für feinere oder gröbere Massenerzeugnisse. Infolgedessen besitzen wir heute eine ziemlich entwickelte Metallfärbungsindustrie. Erwähnt seien nur die zahlreichen Gegenstände der Beleuchtungsindustrie (Lampenteile u. s. w.), die modernen Metallwaren aller Art, z. B. Schließen, Ketten u. dgl., die Bedürfnisse der Knopfindustrie und in Verbindung mit der Ätztechnik die Metallschilderherstellung, Metallmaßstäbe, Skalen aller Art. (Die Metallfärbung ist jetzt auch Unterrichtsgegenstand verschiedener Fachschulen geworden.)

Je nachdem wir die Färbung der Metalloberflächen durch die direkte Einwirkung chemischer Stoffe oder durch elektrochemische Vorgänge (kathodische, z. B. in Form von Arsenüberzügen, Schwarznickelniederschlägen u. s. w., oder anodische, z. B. NOBILIsche Farbenringe, Bleisuperoxydbeläge u. s. w.) oder auf

[1] Wenn auch in manchen Fällen die Metallfärbung als Metallschutz dienen kann, so bildet heute der sog. Korrosionsschutz der Metalle ein eigenes Arbeitsgebiet, welches nicht zur Metallfärbung gerechnet wird und über besondere Verfahren verfügt.

mechanischem Wege bewerkstelligen, unterscheiden wir sachgemäß 3 Arten, nämlich: die chemische, die elektrochemische (Metallochromie, Galvanochromie) und die mechanische Metallfärbung. Da die Metallegierungen zum großen Teile aus Mischkrystallen bestehen, so ruft in vielen Fällen schon eine mechanische Bearbeitung an sich durch die Veränderung der Krystallstruktur (Raumgitter) eine Farbenänderung hervor, zum Beispiel die Kaltbearbeitung (Walzen, Hämmern, Polieren u. dgl.), wie dies deutlich z. B. bei den Kupfer-Silber-Gold-Legierungen u. a. zu beobachten ist. Das gleiche gilt auch für die Farbenänderung beim Blankbeizen (Gelbbrenne) und beim Ätzen, da hierbei ja auch die Mischkrystalle Änderungen erleiden.

Je nachdem die farbige Veränderung der Metalloberflächen absichtlich vorgenommen wird oder im Laufe der Zeit durch Einwirkung der Atmosphärilien (z. B. grüne Patina der Kupferdächer und Bronzedenkmäler) oder des Bodens (in der Erde vergrabene Münzen, Statuetten u. dgl.) ungewollt vor sich geht, unterscheiden wir die künstliche und die natürliche Metallfärbung.

Von Bedeutung für die Metallfärbung ist sowohl die Zusammensetzung einer zu färbenden Legierung (z. B. kupferarmes oder kupferreiches Messing) als auch die physikalische Beschaffenheit eines Metalles oder einer Metallegierung (Oberflächenbeschaffenheit). Da die Vorgeschichte eines Metalles oder einer Legierung, also z. B. die mechanische Bearbeitung, sog. Kaltbearbeitung (Strecken, Polieren, Hämmern u. s. w.), wie auch die nötige Wärmebehandlung und chemische Vorbehandlung, z. B. Beizen, Ätzen u. s. w., einen großen Einfluß auf die Krystallstruktur hat und diese wieder wesentlich die Einwirkung von chemischen Stoffen beeinflußt, so sind diese Umstände bei der Metallfärbung sehr zu berücksichtigen. So ist es nicht gleich, ob ein Metall oder eine Legierung in gegossenem, gewalztem oder elektrolytisch hergestelltem Zustande vorliegt, poliert, mattiert oder geätzt ist u. s. w. Auch spielt oft das Eintreten des passiven Zustandes der Metalle, z. B. beim Eisen, Kupfer, eine Rolle.

Vielfach handelt es sich um mehr indirekte als direkte Prozesse (sekundäre Wirkung), welche die Färbung bewirken. Über die chemisch-physikalischen Vorgänge bei den verschiedenen Metallfärbungsverfahren sei folgendes angeführt:

Bei der chemischen Metallfärbung haben wir es, ganz ähnlich wie bei den elektrolytischen Metallabscheidungen, neben den rein chemischen (und elektrochemischen) Vorgängen mit örtlich gebundenen Bildungsvorgängen zu tun, also mit an eine Metallgrenzfläche verlegten, chemischen (und elektrochemischen) Bildungs- und Adsorptionsvorgängen. Es bilden sich dabei wohl immer zuerst hochdisperse Schichten kolloiden Charakters, wie man das sehr schön an den sog. Anlauffarben beobachten kann, die sich dann aus diesem Zustande zu dichteren Zustandsformen ausbilden können. Auf diese Vorgänge, besonders auf die Art der Abscheidungsform und die erzielte Färbung (matt, glänzend, durchscheinend oder erdige Schichten) haben neben der Natur und der Beschaffenheit des Metalles oder der Legierung (ihre Vorgeschichte) die Art der verwendeten Lösungen, die Reaktionsgeschwindigkeit (einfache oder komplexe Salzlösungen), Gegenwart von Kolloiden u. s. w. einen großen Einfluß. Manche Färbungen bilden sich äußerst schnell, andere wieder langsam, so daß eine längere Einwirkung der verwendeten Chemikalien nötig ist. In vielen Fällen ist es erforderlich, die zu schnelle Wirkung der Metallsalzlösungen durch ihre Umwandlung in komplexe Salze zu verlangsamen. Oft wirken auch ältere Lösungen, in denen sich geringe Mengen kolloidaler Stoffe gebildet haben, z. B. Hydroxyde, besser als frisch bereitete, indem diese kolloiden Stoffe häufig auf die Abscheidungsformen Einfluß gewinnen.

Das Zustandekommen der chemischen und elektrochemischen Metallfärbungen kann auf verschiedene Weise vor sich gehen.

I. An der Oberfläche eines Metalles oder einer Metallegierung werden unter Verbrauch ihres Stoffes durch gewisse chemische und elektrochemische Einwirkungen neue feste farbige Stoffe gebildet (Oxyde, Sulfide, Salze).

Beispiele: Die Oxydation des Kupfers beim Erhitzen durch den Sauerstoff der Luft oder bei gewöhnlicher Temperatur, beschleunigt durch die Vermittlung von Salzlösungen. Zuerst Anlauffarben, dann Braun-, zuletzt Schwarzfärbung. Oxydation des Kupfers mit Hilfe oxydierender Mittel, z. B. der Salpetersäure, und Erhitzen. Das Schwarzfärben von Kupfer oder Kupferlegierungen durch Einwirkung von Permanganatlösung oder alkalischer Persulfatlösung. Das Schwefeln von Kupfer: Braun- bzw. Schwarzfärbung. Die oxydischen Anlauffarben auf Eisen und Stahl. Die Bildung von sog. Schwarzoxyd (Eisenoxyduloxyd) auf Eisen. Die grüne Patina auf Kupfer und Kupferlegierungen u. s. w.

II. Die in einer Flüssigkeit durch chemische oder elektrochemische Vorgänge sich bildenden Stoffe werden auf der Metalloberfläche niedergeschlagen. Hierbei bedingt oft eine bestimmte chemische Reaktion die Zustandsform (dünne Häutchen u. s. w.). Dabei finden wohl stets elektrische Vorgänge statt.

Beispiele: Die Lüsterfarben durch die Lüstersude. Auf das eingetauchte Metall lagert sich das in der Flüssigkeit entstehende Reaktionsprodukt, z. B. Schwefelblei, in äußerst feiner, zusammenhängender Schicht, welches anfangs die Farben dünner Blättchen zeigt.

III. Unter Mitwirkung des Metalles oder der Legierungsbestandteile bilden sich in einer entsprechenden Lösung, z. B. durch Reduktionsprozesse, Reaktionsprodukte, die auf dem Metalle oder der Legierung in geeignetem Zustande zur Abscheidung und Ablagerung gelangen und dann ev. weiter verändert, z. B. oxydiert werden (Kupferoxydul-Kupferoxyd).

Beispiele: *a)* Metallniederschläge aus der Lösung, z. B. Verkupferung von Zink und Eisen mit und ohne Kontakt. *b)* Metallniederschläge und gleichzeitige Oxydation derselben, z. B. die ammoniakalische Kupferlösung bei der Messingschwärze; Kupfersulfat-Kaliumchloratlösung für Zinkschwarzfärbung. *c)* Reduktion des Kupferoxydes der Lösung zu Kupferoxydul durch das zu farbende Metall und Aufnahme des gebildeten Kupferoxyduls durch die Metalloberfläche. *d)* Bildung von Kupferoxydul durch Reduktion des Kupferoxydes der Lösung durch das zu färbende Metall und sofortige Oxydation des auf dem Metall abgelagerten braunen Kupferoxyduls zu schwarzem Kupferoxyd. Bei dem Schwarzfärben von Messing durch die ammoniakalische Kupferlösung wird z. B. das Kupfer aus der komplexen Lösung durch das Zink des Messings auf dem Metall niedergeschlagen. Dieses so abgeschiedene Kupfer bildet dann im Momente der Abscheidung mit dem vorhandenen Sauerstoff der Lösung, den diese aus der Luft aufgenommen hat, schwarzes Kupferoxyd. Dieses Schwarzfärben des Messings gehört also nicht zu den einfachen chemischen Vorgängen, vielmehr handelt es sich um mehrere Bedingungen, deren Zusammenwirken den schönen, schwarzen Überzug entstehen lassen. Versagt dabei ein Faktor seinen Dienst, so kommt es bei dem Färbungsvorgang zu Störungen, welche sich in Mißfärbungen kundtun.

Bei dem Chloratverfahren zum Färben von Messing (Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat) wird gleichfalls nicht das Kupfer des Messings direkt durch die oxydierende Wirkung des sich bildenden und zerfallenden Ammoniumchlorates gefärbt, sondern es bildet sich durch Umsetzung in der Lösung mit dem Kupfermetall eine geeignete Kupferverbindung, nämlich Kupferoxydul, das sich dann auf dem Metall festhaftend niederschlägt. Ähnlich ist es auch mit der Kupfersulfat-Permanganatlösung, mit der man Kupfer schwarz färbt. Auch hier bildet sich in der Lösung zuerst durch den Einfluß des zu färbenden Metalles Kupferoxydul, das sich auf dem Kupfer ablagert (in Form eines festhaftenden Häutchens) und dann durch den Sauerstoff des Permanganats in schwarzes Kupferoxyd übergeführt wird.

IV. Auf der Metalloberfläche werden dünne Oxydschichten, z. B. auf Aluminium, oder auch andere Beläge erzeugt, auf denen dann, sei es durch chemische Einwirkungen z. B. von Kobalt- oder Zinksalzen oder durch organische, insbesondere Teerfarbstoffe, infolge ihrer Bindung, farbige Oberflächen hergestellt werden (s. auch bei Aluminium und bei Bronzepulvern).

V. Unter Mitwirkung des elektrischen Stromes finden an der Metalloberfläche geeignete Färbungen statt (elektrochemische Metallfärbungen).

Beispiele: *a)* Kathodische Färbungen, z. B. Arsenniederschläge (sog. Grauglanzoxyd), Schwarznickelniederschläge u. s. w. *b)* Anodische Färbungen, z. B. NOBILIsche Farbenringe, schwarze Superoxydabscheidungen aus Blei oder aus Manganlösungen u. s. w.

Die Ausführung der Metallfärbung.

Zur rationellen Ausführung der Metallfärbung gehören:

I. Die Kenntnis des zu färbenden Metalles bzw. der Metallegierung hinsichtlich *a)* der Vorbehandlung (mechanische und Wärmebehandlung, z. B. gedrückt, gewalzt, poliert, gebeizt, geätzt u. s. w.), *b)* der Zusammensetzung (Messing, z. B. Kupfergehalt).

So geben z. B. ausgezeichnete Färbungsflüssigkeiten für Messing mit 70–80% *Cu* sehr schöne Schwarzfärbungen; bei kupferreicherem oder kupferärmerem Messing versagen sie. Was das Verhalten der Legierungen gegen chemische Einwirkungen betrifft, so besteht bei den Mischkrystallen derselben

ein sog. Krystallraumgitterschutz, indem die reaktionsfähigeren Metallatome durch die sie umgebenden anderen und edleren Atome je nach den Bedingungen weitgehend oder sogar vollständig gegen den Angriff von chemischen Stoffen geschützt werden (s. die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkrystallen und ihre Atomverteilung, G. TAMMAN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **1919**, 1 ff.). So geben z. B. Gold-Silber-Legierungen mit mehr als 0,5 *Mol.* Gold kaum etwas Silber an Salpetersäure ab. Legierungen mit mehr als $^3/_8$ *Mol.* Gold geben alles Silber ab. Gold-Kupfer-Legierungen mit weniger als 0,25 *Mol.* Gold werden mit Schwefelammonium schwarz. Die mit mehr als 0,25 *Mol.* Gold bleiben ungefärbt. Die ternären Kupfer-Silber-Gold-Legierungen werden schon beim Walzen bedeutend gelber.

II. Die Vorbereitung der Metallgegenstände.

III. Der eigentliche Färbungsprozeß und Kenntnis desselben.

IV. Die entsprechende Nachbehandlung.

Zu II. Hauptbedingung für das Gelingen einer Metallfärbung ist die Herstellung einer von Fett, Schmutz und Oxydschichten freien, blanken Metalloberfläche.

Die Vorbehandlung der Metallgegenstände ist hierbei im allgemeinen dieselbe wie bei der Galvanotechnik (s. Bd. **V**, 477; s. auch Eisenbeizung, Bd. **IV**, 302). Doch ist hier zu beachten, daß bei zu starker oder zu langer Einwirkung von sog. Beizflüssigkeiten, z. B. Gelbbrenne u. s. w., die Zusammensetzung der Legierungen auf der Oberfläche in einer für die Färbung ungünstigen Weise verändert werden kann. In manchen Fällen wird daher die mechanische Reinigung (feiner Sand) der chemischen Reinigung vorgezogen, z. B. bei dem Schwarzfärben von Kupfer mit alkalischer Persulfatlösung u. a.

Zu III. Die eigentlichen Färbungsmethoden. Die Arbeitsweise bei der Metallfärbung ist äußerst verschieden und aus den bei den einzelnen Verfahren vorhandenen Angaben ersichtlich. Entweder werden die Metallgegenstände erhitzt und mit entsprechenden, chemisch wirksamen Stoffen versehen, oder die Färbungsflüssigkeiten werden auf die blanken Metalloberflächen mit dem Schwamme aufgetragen oder aufgepinselt, angerieben, aufgebürstet, übergossen, aufgespritzt, oder die Metalle werden in kalte oder in erwärmte Lösungen getaucht oder eingehängt u. s. w., bis die gewünschte Färbung aufgetreten ist (Ansieden u. s. w.). Für die Massenmetallfärbung wird auch maschinelle Behandlung, die Spritztechnik und das Rollfaßverfahren angewandt. Man kann z. B. die Metallwaren über mit Färbungsflüssigkeit getränkte Filzscheiben langsam hinüberführen u. s. w. Nach der Färbung erfolgt oft ein teilweises Abschleifen der Färbung, z. B. von den erhöhten Stellen u. s. w. Je langsamer man eine Metallfärbung entwickelt, indem man nicht konzentrierte Lösungen kurze Zeit, sondern sehr verdünnte Lösungen öfters einwirken läßt und mit mechanischer Bearbeitung, z. B. Bürsten, nachhilft, desto schöner wird in der Regel die Metallfärbung, und desto besser wird der Metallcharakter gewahrt, wodurch die künstlerischen Ansprüche erfüllt werden. Man erhält dann feine, durchscheinende kolloide Schichten, z. B. von Schwefelmetallen u. s. w. Störungen werden vor allem hervorgerufen durch ungeeignete Beschaffenheit der Metalloberflächen, durch passiv werdende Metalle, sowie durch ungeeignete Färbungsflüssigkeiten u. s. w.

Zu IV. Ebenso wichtig, wie die geeignete Vorbereitung der Metallgegenstände für die Erzielung schöner Färbungen ist, ebenso bedeutungsvoll ist die Nachbehandlung der gefärbten Metalle, wodurch in vielen Fällen erst die Schönheit der Farben zur Geltung kommt. Die Metalloberflächen erscheinen nach dem Färbungsprozeß und dem ihm folgenden Waschen mit Wasser und Trocknen oft mit matter, rauher Oberfläche. Der Zusammenhang der in farbige Verbindungen übergeführten Metallteilchen ist gelockert. Die Nachbehandlung besteht dann, nach gründlichem Waschen mit Wasser zur Vermeidung von Fleckenbildung und nach Trocknen in harzfreien Sägespänen, in einem Glätten der Metalloberflächen durch Abreiben mit wollenen Tüchern, Filzscheiben, Bürsten mit über Wachs oder Paraffin gestrichenen Bürsten, Überziehen mit Schellacklösungen, Zapon, Cellon oder Bakelit, welche zur Farbennuancierung auch gefärbt sein können (auch direkt verwendbar zur mechanischen Metallfärbung). Auch nachträgliches Erhitzen der gefärbten Gegen-

stände im Trockenofen, ev. Nachprägen, gibt oft günstige Farbennuancierungen. Metalle, welche keine farbigen Verbindungen geben, werden mit anderen geeigneten Metallen überzogen, worauf diese gefärbt werden (z. B. Zink verkupfern und dieses färben). Da die Metallüberzüge durch Tauch- oder Kontaktverfahren nur hauchdünne Metallschichten geben, so sind diese nur in wenigen Fällen zur weiteren Färbung geeignet, sonst müssen solide, galvanische Überzüge hergestellt werden (z. B. Verkupferung, Vermessingung).

Die Metallfärbung soll dem Charakter des Metalles angepaßt sein. Während z. B. bei Kupfer, Bronze oder Messing eine grüne Patina angebracht ist, ist es stillos, Eisen oder Aluminium grün zu patinieren. Da es sich bei der Metallfärbung um äußerst dünne Stoffschichten handelt, so kann man an ihre Haltbarkeit keine übertriebenen Anforderungen stellen. Unter Zierfärbungen versteht man die mehrfarbigen Färbungen, welche auf einer Metalloberfläche angebracht sind, wenn sich z. B. ein farbiges Ornament von anders farbigem Grunde abhebt. Es wird derart verfahren, daß man entweder die erzeugte Metallfärbung stellenweise entfernt oder gewisse Stellen mit Lack abdeckt. Es wird z. B. Stahlblech verkupfert und die Ornamentzeichnung mit Decklack aufgetragen; dann färbt man den blanken Kupfergrund schwarz und erhält auf diese Weise nach der Entfernung des Lackes rote Zeichnungen auf schwarzem Grunde u. s. w.

Die mechanische Metallfärbung (s. auch Nachbehandlung) wird hier nur ganz kurz gestreift, und gewisse Arbeiten, die noch in dieses Gebiet einschlagen, wie die Inkrustierungstechnik, so Niello, Tauschieren, Emaillieren, Lackieren, Bronzieren, sollen hier nicht behandelt werden. Die farbige Veränderung der Metalloberflächen durch die mechanische Metallfärbung erfolgt durch hauchdünnes Überziehen der blanken Metallflächen mit gefärbten Lacken und Firnissen aller Art, wie Kopallack, Schellacklösungen, Zapon, Cellon, Bakelit u. dgl., z. B. für Goldimitationen, wobei aber der Metallcharakter nicht vernichtet werden darf (Unterschied von Anstrichen). Ebenso durch Auftragen geeigneter Farbstoffe mit Bindemitteln, auch durch Einhämmern von farbigen Stoffen in weiche Metalle, z. B. Eisenoxyd in Kupfer.

Verbindung chemischer mit mechanischer Metallfärbung. Vielfach werden die auf chemischem Wege erhaltenen Färbungen noch durch Überziehen mit gefärbten Lacken nuanciert, z. B. moderne Patina: grüne, chemisch erhaltene Patina wird mit einer Mischung von Chromgrün, Kupfercarbonat, Ocker und entsprechendem Bindemittel behandelt. Kupferbraunfärbungen z. B. werden mit verschiedenen braunen Lacken abgetönt.

Zink: Das Zink ist wegen seiner wenig schönen Farbe, die obendrein infolge von Oxydation noch unansehnlicher wird, der Färbung sehr bedürftig, aber zu direkten Färbungen weniger geeignet. Am besten wird das Zink daher elektrolytisch in alkalischen Bädern verkupfert oder vermessingt. Diese Überzüge können dann entsprechend gefärbt (s. bei Kupfer), auch versilbert oder vergoldet werden. Als direkte Färbungen kommen folgende in Betracht:

Rotfärbung des Zinks durch schwache Verkupferung ohne elektrischen Strom; Zink läßt sich durch Behandlung mit Kupferlösungen, welche komplexe Kupfersalze enthalten, z. B. Kupferammoniak, Kupfertartrat oder Kupfercyanverbindungen, schön und festhaftend mit einem hauchdünnen Kupferüberzug versehen, sog. Streichverkupferung oder Kupferstreiche. Man löst 60 *g* Kupfervitriol in 1 *l* Wasser auf und setzt so lange in kleinen Portionen Salmiakgeist vom *spez. Gew.* 0,91 zu, bis der anfangs entstehende, grünlichblaue Niederschlag sich zu einer lazurblauen Flüssigkeit aufgelost hat, wozu etwa 60 *g* Salmiakgeist nötig sind. Mit dieser Lösung wird das metallisch blanke Zink (z. B. Zinkbedachungen, Dachrinnen, Bauornamente u. s. w.) mittels Pinsels oder Schwamms angestrichen oder auch mit weichen Bürsten angebürstet. Kleine Gegenstände werden getaucht (Rollfaß-Verfahren für kleine Gegenstände). Die erhaltene Verkupferung wird gut mit Wasser abgespült und dann

am besten durch Abreiben mit Sägespänen getrocknet. Sodann kann man die dünne Verkupferung mit über Wachs oder Paraffin gestrichenen weichen Bürsten oder wollenen Tüchern abreiben.

Braunfärbung (Zinkbraun). Wenn man in der oben angegebenen Verkupferungslösung 30 *g* Ammoniumchlorid auflöst, so erhält man bei ihrem Aufbringen auf Zink eine braune Verkupferung, indem sich das aus der Verkupferung niedergeschlagene Kupfer durch den Sauerstoff der Luft unter dem Einflusse des Chlorammoniums rasch zu braunem Kupferoxyduloxyd oxydiert.

Schwarzfärben (Zinkschwarz). Nachstehendes Verfahren spielt für die Färbung von Zinkwaren, z. B. Zifferblättern und Skalen, von Zinkblech, Schnallen und Schließen u. dgl., eine große Rolle und gibt ausgezeichnete Resultate. Man löst 125 *g* Kupfervitriol und 60 *g* Kaliumchlorat in 1 *l* Wasser auf. Die metallisch blanken Zinkgegenstände werden in diese Lösung getaucht oder mittels Pinsel oder Bürsten überstrichen. Es erscheint alsbald ein zuerst hellerer, dann tiefschwarzer Belag, der nach dem Abspülen mit Wasser festhaftet. Eventuell kann das Verfahren wiederholt werden. Der mit Wasser abgespülte Gegenstand wird getrocknet, ev. durch Abwischen mit Tüchern oder mit einer über Wachs gestrichenen Bürste behandelt. (Aus der verdünnten Kupferlösung schlägt sich auf dem Zink zuerst eine braunschwarze Legierung von Zink-Kupfer nieder, welche dann durch das Kaliumchlorat zu schwarzem Kupferoxyd oxydiert wird.) Sehr schöne Schwarzfärbungen erhält man elektrolytisch (kathodisch) durch die sog. Schwarznickelniederschläge nach dem Verfahren von K. WETSCH (Galvanostegische Schwarzbadniederschläge Dissertation, Techn. Hochschule, München 1910).

Das Bad enthalt: 75 *g* Nickelsulfat, 28 *g* Zinksulfat, 24 *g* Ammoniumsulfat, 17 *g* Ammoniumrhodanid, 2 *g* Citronensaure auf 1 *l* Wasser. Badtemperatur 21—38°, Spannung 0,8—1 *V*, 10 *cm* Elektrodenentfernung, Anoden aus gegossenem Nickel.

Vor der Schwarzfärbung treten dabei verschiedene Farbtöne auf.

Bunte Farben auf Zink (sog. Zinkiris). Nachstehendes Verfahren wird vielfach zur Herstellung mehrfarbiger Massenartikel benutzt. Man löst 30 *g* Kupfervitriol, 30 *g* Weinstein, 150 *g* Ätznatron in 1 *l* Wasser. Beim Eintauchen oder Anstreichen von Zink (besonders polierten Zinkwaren) mit dieser Lösung bildet sich zuerst eine hauchdünne Verkupferung, welche sich dann, begünstigt durch die alkalische Flüssigkeit, nach Art der Anlauffarben schnell oxydiert. Es treten hauptsächlich violette (2'), dunkelblaue (3'), grüne ($4^1/_2$'), goldgelbe ($6^1/_2$'), purpurrote ($8^1/_2$') Farbtöne auf, welche aber nur einige Zeit haltbar sind, indem sie dann braun werden.

Mechanische Metallfärbung auf Zink oder Nuancierung gefärbter Zinkwaren erfolgt durch Überziehen mit gefärbten Lacken, z. B. mit Schellacklösung, Zaponlack (sog. Goldlack), Asphaltlösungen, Bakelitlacken u. s. w.

Blei: Das Blei ist der Färbung wenig bedürftig. Für indirekte Färbungen gilt das beim Zink Gesagte. Für direkte Färbungen kommen, wenn hygienische Bedenken bezüglich der Gebrauchsgegenstände nicht in Frage stehen, für grau und schwarz die Arsenbeizen (s. Messing) in Betracht, auch die Behandlung mit warmem Schwefelammonium oder Schwefelleberlösungen. Irisfärbungen werden durch anodische, elektrochemische Prozesse bewirkt, wobei das Blei zu dem in verschiedenen Farben auftretenden Bleisuperoxyd oxydiert wird (FISCHER, *D. R. P.* 199 309). Die mechanischen Färbungen erfolgen durch gefärbte Lacke, wie beim Zink.

Zinn: Für die Färbungen des Zinns kann man auf das bei Zink Ausgeführte verweisen. Für direkte Färbungen kommt das sog. Dunkelfärben (Altmachen der Zinngegenstände) in Betracht. Nach den Angaben von STOCKMEIER verfährt man hierzu am besten so, daß man die vollständig blanke und fettfreie Zinnoberfläche mit einer mit Salzsäure verdünnten Antimontrichloridlösung anpinselt oder die Ware auch in die Lösung eintaucht. Die Gegenstände färben sich zuerst tiefschwarz. Das ausgeschiedene Antimon haftet aber zum Teil nicht fest. Wenn man nach der

Einwirkung abreibt, so bekommt man eine tiefgraue Färbung, wie sie altgewordene Zinngegenstände zeigen.

Um Zinngegenstände mit der so oft gewünschten Silberfärbung zu versehen, benutzt man ein gleichfalls von STOCKMEIER herrührendes Verfahren. Zu einer Lösung von 3 *g* Wismutsubnitrat in 10 cm^3 Salpetersäure (*D* 1,4) gibt man 10 *g* Weinstein und 40 *g* Salzsäure und verdünnt mit 1 *l* Wasser. In die so gewonnene Flüssigkeit wird das sorgfältig entfettete Objekt eingebracht. Das Zinn erscheint zuerst von dunkelstahlgrauer Färbung, sobald das auf der Oberfläche überschüssig sitzende und in Pulverform ausgeschiedene Wismut weggenommen ist. Hierauf wird der Gegenstand mit einer der bekannten Anreibeversilberungsmischungen angerieben. Diese Färbungen werden am besten durch Überpinseln mit Zaponlack geschützt. Schöne Schwarzfärbungen erhält man durch Schwarznickelniederschläge (s. S. 500). Auf verzinntem Eisenblech (sog. Weißblech) wird durch Bloßlegung der in der Verzinnung bereits vorgebildeten Zinnkrystalle ein sog. Moiré hervorgebracht. Am einfachsten geschieht dies nach STOCKMEIER durch Aufpinseln einer 10%igen Lösung von Ferrialaun (Ferriammoniumsulfat). Nach Auftreten der Krystallfiguren werden die Bleche gewaschen, getrocknet, sodann mit einem Schutzlack überzogen, zumeist mit einem durch Teerfarbstoffe gefärbten Spirituslack bespritzt; Moirébildung wird auch nach dem Verfahren von NEF (*D. R. P.* 260 304) hervorgebracht. Mechanische Färbung durch gefärbte Lacke wird vielfach ausgeführt auf Weißblech, Zinnfolien (*D. R. P.* 73 965).

Aluminium und Aluminiumlegierungen. Indirekte Färbungen werden durch galvanische Überzüge, also Verkupfern, Vermessingen, und dann eventuelles Färben dieser bewerkstelligt, wobei das Aluminium vorteilhaft zuerst verzinkt wird. Von den direkten Färbungen sind folgende zu nennen: Silberweiße Farbe erhält man durch Behandeln des Metalles mit heißer, 10%iger, mit Kochsalz gesättigter Natronlauge. Wird dabei das Aluminium zuerst braun bis schwarz gefärbt, so wird es mit *konz.* Salpetersäure blank gemacht. Moirierung wird mit *konz.* Kalilauge erreicht (Makadam). Auf Aluminium erhält man bei gleichmäßigem Erhitzen im Trockenofen Anlauffarben. Schwarze Färbungen erhält man durch Einbrennen von organischen Stoffen, wodurch festhaftende, schwarze Kohlenstoffschichten gebildet werden (Eiweißlösungen, Fette, Öle, Wachse u. s. w.). Auf kleineren Gegenständen kann man Schwarzfärbung erzielen durch Platinchloridlösungen; ferner erhält man Schwarzfärbung durch Behandeln mit einer Lösung von 100 *g* Antimontrichlorid, 200 *g* Salzsäure, 50 *g* Manganoxydul in 1 *l* Alkohol. Die bei Messing angegebenen Arsenbeizen kann man für Graufärbungen verwenden. Für Schwarzfärbung und Brünierung kommen weiters in Betracht die Verfahren nach GÖTTING, *D. R. P.* 86 610, A. LANG, *D. R. P.* 163 545, D'AMICO, *D. R. P.* 248 857, *D. R. P.* 230 982 der ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT Berlin, das Kobaltverfahren von CZOCHRALSKI (Aufstreichen einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung und Erhitzen im Trockenofen). Neuere Verfahren bestehen darin, auf der Oberfläche eine Oxydschicht hervorzubringen und diese dann mit Stoffen zu behandeln, welche mit dieser farbige Verbindungen bilden; bei gewöhnlicher Temperatur eignen sich hierfür z. B. Teer- oder Alizarinfarben, beim Erhitzen Kobalt- und Zinksalze.

Von elektrochemischen Verfahren eignen sich gut die Schwarznickelniederschläge (s. S. 500) und das Verfahren von GROTHUSS (Sulfoverbindungen des Molybdäns). Für mechanische Färbungen kommen in Betracht: sog. Goldlacke, Braun- und Schwarzlacke, insbesondere auch Bakelitlacke (Spritzverfahren). Für die Aluminiumlegierungen Magnalium und Duralumin gilt das bei Aluminium Ausgeführte; für Aluminiumbronzen (Aluminium-Kupfer-Legierungen) kommen die bei Kupfer angegebenen Verfahren in Betracht, und besonders auch das Persulfatverfahren nach GROSCHUFF (s. unter Kupfer).

Elektronmetall: Für diese zum größten Teil aus Magnesium bestehende Legierung gibt die *I. G.* Anweisungen für Schutzfärbungen, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Nickel und Nickellegierungen: Nickel ist seiner schönen und beständigen Farbe wegen kaum einer Färbung bedürftig. Beim Erhitzen erhält man auch auf Nickel Anlauffarben, ähnlich wie beim Stahl. Gute Schwarzfärbungen erhält man auf elektrochemischem Wege entweder durch die Schwarznickelniederschläge oder durch das Verfahren von KLASSEN, *D. R. P.* 201 663.

Silber und Silberlegierungen: Das Färben des Silbers bzw. der Silberlegierungen besteht fast ausschließlich entweder in einer Erhöhung der weißen Silberfarbe oder in einer Graufärbung zum Zwecke des Altmachens (sog. Altsilber oder fälschlich oxydiertes Silber).

Die Erhöhung der Silberfarbe der Silberlegierungen (die Silberwaren enthalten meist 25% Kupfer, sog. 12lötig) geschieht durch das sog. Weißsieden. Man glüht die Gegenstände mäßig aus, wodurch das Kupfer der Oberfläche in schwarzes Kupferoxyd übergeführt wird. Indem man dann dieses Kupferoxyd durch Behandeln mit heißer verdünnter Schwefelsäure (50—100 *g* Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser) weglöst, erhält die Oberfläche die Farbe des reinen Silbers. Das Graufärben geschieht durch Überstreichen der Gegenstände entweder mit Platinchloridlösung oder Eisenchloridlösung oder mit Arsenbeize (s. bei Messing) oder durch Behandeln im Lüstersud (s. bei Kupfer) oder durch Überstreichen mit einer Lösung, welche in 1 *l* Wasser 5 *g* Schwefelleber und 10 *g* Ammoniumcarbonat enthält (Schwefeln).

Gold und Goldlegierungen: Wie bei den Silberlegierungen handelt es sich auch hier vor allem um die Erhöhung der schönen Goldfarbe und auch um ihre Nuancierung ins Grünliche, Rötliche u. s. w. Die Erhöhung der Goldfarbe, sog. Gelbsieden, besteht darin, daß man die ausgeglühten Gegenstände zur Entfernung des beim Glühen oberflächlich entstandenen Kupferoxydes bei Gold-Kupfer-Legierungen mit verdünnter Schwefelsäure, bei Gold-Kupfer-Silber-Legierungen mit verdünnter Salpetersäure heiß behandelt, sog. Sieden der Goldarbeiter mit Stärkewasser (Salpetersäure). Schöne Goldfarbe erhält man auch durch dünne galvanische Vergoldung, welche durch Zusatz von Kupfer bzw. Silber zum Goldbad nach rötlich oder grünlich nuanciert werden kann (Bd. V, 498).

Bezüglich der Färbungen durch das sog. Farbegeben, durch die verschiedenen Glühwachse, bezüglich der Herstellung von körnigem Mattgold, der Färbung vergoldeter Bronzen u. dgl., muß auf die Spezialwerke verwiesen werden.

Eisen und ***Stahl*** sind der Färbung sehr bedürftig. Wenn auch die Färbungen keinen vollständigen Schutz vor Anrostung und Korrosion bieten, so sind sie doch vielfach imstande, diese Vorgänge zu verzögern. Es sei bemerkt, daß für Stahlwaren Verfahren, welche eine höhere Temperatur erfordern, im allgemeinen nicht angewendet werden können, da sonst ihre Härte beeinflußt wird. Für Eisen und Stahl kommt vor allem die Verkupferung im alkalischen, galvanischen Kupferbade in Frage, welcher Überzug einen Rostschutz bildet und nach dem bei Kupfer angegebenen Verfahren weiter braun, schwarz u. s. w. gefärbt werden kann. Kleine Eisen- und Stahlwaren, wie z. B. Schließen, Knöpfe u. s. w., werden einfach verkupfert mit einer Lösung, welche in 1 *l* 10—20 *g* Kupfervitriol und 10 *g konz.* Schwefelsäure enthält. Hierzu wird zumeist das Rollfaßverfahren angewandt. Eine weitere Verkupferung durch Eintauchen, sog. Kupferstreiche, besteht darin, daß man der bei Zink angegebenen Kupferstreiche 60 *g* Weinsäure zusetzt und dann so viel Salmiakgeist zugibt, daß der letztere im Überschuß ist. Der erhaltene Kupferüberzug kann dann durch eine 5%ige Lösung von SCHLIPPEschem Salze braun gefärbt werden. Werden Eisen oder Stahl in geeigneten Kästen auf 280—290° erhitzt, so erhält man hauchdünne Oxydschichten von schön blauer

Farbe. Diese Färbung wird für Uhrfedern, in der Knopfindustrie u. s. w. vielfach verwendet. Bei niedrigerer Temperatur erhält man gelbe und braune Färbungen.

Ähnliche Färbungen, insbesondere Blaufärbung, erhält man durch den Lüstersud (s. bei Kupfer). Braunfärbung bewirkt man durch Behandeln der verkupferten Gegenstände mit verdünnten Lösungen von Schwefelleber oder SCHLIPPEschem Salze. Braun- und Schwarzfärbungen erhält man durch die sog. Anrostungsverfahren (Rostschutz), bei denen je nach den Bedingungen eine Schicht von braunem Ferrihydroxyd oder von schwarzem Eisenoxyduloxyd erzeugt wird. Für Brünierungen werden Eisenchlorid, Antimonchlorid u. dgl. benutzt, entweder in wässeriger Lösung oder aufgelöst in Oliven- oder Leinöl. Die Gegenstände, z. B. Gewehrläufe, werden mit diesen Mischungen angerieben und 24^h der Einwirkung überlassen. Dieses Verfahren wird öfters wiederholt; die angerosteten Gegenstände werden dann mit Wasser gewaschen, trocken gerieben und dann mit einem Überzug von Wachs- oder Leinölfirnis versehen. Eine sehr bewährte Mischung für Brünierung ist eine Lösung von 2 Tl. Eisenchlorid, 2 Tl. Antimonchlorür, 1 Tl. Gallussäure und 5 Tl. Wasser. Für Schwarzfärbungen gibt die besten Resultate das sog. Schweizer Oxydverfahren. Die Arbeitsweise ist folgende: Die blanken oder mit dem Sandstrahlgebläse mattierten Gegenstände werden mit der rosterzeugenden Flüssigkeit (70 *g* Eisenchlorür, 10 *g* Eisenchlorid, 2 *g* Quecksilberchlorid und einigen Tropfen Salzsäure in 1 *l* Wasser) bestrichen, bleiben einige Zeit damit an einem warmen Ort und werden dann in einem Trockendampfapparat getrocknet, bis sie einen rostbraunen Überzug erhalten haben. Nun kommen diese angerosteten Gegenstände etwa $1/2^h$ lang in kochendes Wasser, dem zweckmäßig etwas Tannin oder Blauholzextrakt zugesetzt wird. Dann werden die inzwischen blauschwarz gewordenen Metallteile mit Stahldrahtrundbürsten gleichmäßig durchgekratzt. Unter Umständen wird der ganze Vorgang einige Male wiederholt. Weitere Schwarzfärbungen erhält man durch Schmelzverfahren, wobei die Gegenstände in eine Schmelze aus oxydierenden Stoffen, hauptsächlich Salpeter mit verschiedenen Zusätzen, getaucht werden (aber nicht geeignet für gehärtetes Eisen), z. B. eine Schmelze aus 80 Tl. Ätznatron und 20 Tl. Natriumnitrit, sog. Nitritverfahren (s. Kupfer). Für Blaufärbung von Eisen dient eine Salpeterschmelze. Für Stahl verwendet man heiße Lösungen von Natriumsuperoxyd in *konz.* Natronlauge. Für weitere Schwarzfärbungen kommt das ORTHOMAN-Verfahren, *D. R. P.* 298 207, sowie die Verfahren von MAI, *D. R. P.* 375 198, 376 669 und 377 557 in Betracht (hochkonzentrierte, Oxydationsmittel und Kalkhydrat enthaltende Natronlauge bei 140—155°, geeignet für Massenwaren) (R. THIELE „CHEMAG“, München-Pasing; auch Oxylith-Verfahren, Leipzig).

Für Schwarz-Blaufärbungen, auf elektrochemischem Wege, dient das Schwarznickelverfahren (s. S. 500), ferner die Verfahren von HASWELL (*D. R. P.* 52481 und 62476), bei welchen anodische Überzüge von Mangansuperoxyd erzeugt werden, ferner das Verfahren von MERITENS, wobei anodisch Eisenoxyduloxyd gebildet wird. Auf mechanischem Wege erhält man auf Eisen braune bis schwarze Überzüge durch Bestreichen mit Ölen, Teerölen, Ozokerit u. s. w. und kürzeres oder längeres Erhitzen der so behandelten Gegenstände. Hierher gehört auch das Parazit-Verfahren der PARAZIT G. M. B. H., Frankfurt a. M., sowie das Überziehen von Metallgegenständen mit Bakelit (Bd. II, 62).

Kupfer. Für Kupfer, das sich infolge seiner Fähigkeit, farbige Verbindungen zu bilden, an sich und in seinen Legierungen zu Färbungen sehr gut eignet, hat man eine große Auswahl von besten Färbungsverfahren. Hierzu ist zu bemerken, daß sich Gegenstände aus Werkkupfer (Blech, Guß u. s. w.) etwas langsamer anfärben als solche aus Elektrolytkupfer.

Auch hier kommen für gewisse Fälle Färbungsänderungen durch Versilbern, Vergolden, Verplatinieren, Vernickeln u. s. w. in Betracht. Beim Erhitzen bilden sich

auf blankem Kupfer bei Verwendung geeigneter Apparate sehr schöne beständige, dünne Oxydschichten in Form der verschiedenen Anlauffarben. Beim Erhitzen an der Luft erhält man durch Bildung von Kupferoxyd braune bzw. schwarze Färbungen, besonders schön zu erhalten durch nachfolgende mechanische Behandlung durch Bürsten, Wachsen u. s. w. Hierzu gehören auch die einschlägigen *D. R. P.* 152586, 153308, 163067, 183653. Schöne Oxydfärbungen, braun oder schwarz, erhält man auch durch Erhitzen des Kupfers mit Eisenoxyd, Kupfervitriol, essigsaurem Kupfer, Salpetersäure u. s. w. Hierzu gehört auch das sog. Nitriten, *D. R. P.* 149566. Hierzu taucht man das Kupfer etwa 1′ in eine stark erhitzte Schmelze von Natrium- oder Kaliumnitrit; nach dem Herausnehmen wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mechanisch mit der Wachsbürste behandelt.

Braunfärbungen (Brünierungen) auf nassem Wege: Behandeln mit kochender, 12%iger Kupfervitriollösung oder (nach G. BUCHNER) mit einer Lösung von 20 *g* Kupfervitriol, 20 *g* Eisenvitriol, 150 *g* Wasser und 5 *g* Essigsäure. Für Kupfermedaillen besonders geeignet: 1,7 *g* Braunschweigergrün (Kupferoxychlorid), 1,3 *g* Salmiak, 420 *g* Wasser, 10 *g* Essigsäure, kochend verwendet. Das von GROSSCHUFF verbesserte Chloratverfahren nach BÖTTGER: Kochende Lösung von 100 *g* Natriumchlorat, 100 *g* Ammoniumnitrat, 1 *g* Kupfernitrat, 1 *l* Wasser, 5—10′ getaucht. Braunbad, sog. Universalbad, für BARBEDIENNE-Braun, hell- bis dunkelbraun: Heiße Lösung von 25 *g* Kupfervitriol, 25 *g* Nickelvitriol, 12 *g* chlorsaures Kalium, 7 *g* Kaliumpermanganat 1 *l* Wasser; Tauchen oder Anbürsten. Durch vorsichtiges Schwefeln mit verdünnten Lösungen von Schwefelverbindungen und nachherige mechanische Behandlung mit Eisenrot u. dgl. erhält man schöne Braunfärbungen, z. B. 5%ige Lösung von SCHLIPPEschem Salz; Lösung von 6 *g* Schwefelleber, 20 *g* Salmiak in 1 *l* Wasser, oder 1,2 *g* Calciumsulfid, 4 *g* Salmiak in 1 *l* Wasser. Durch zu starke Schwefellösungen erhält man blauschwarze Färbungen. Für grau- und stahlblaue Färbungen kommt in Betracht eine Antimontrichloridlösung, der Lüstersud (sog. Blausud): 15 *g* essigsaures Blei, gelöst in 250 *g* Wasser, gemischt mit einer Lösung von 50 *g* unterschwefligsaurem Natrium in 500 *g* Wasser, erwärmt auf 85—95° und getaucht, bis die gewünschten Farben erscheinen. Für Grau ferner die Arsenbeize (s. bei Messing). Schwarzfärbungen. Das Kupfer wird in eine Lösung getaucht von 600 *g* Kupfernitrat, 2,5 *g* Silbernitrat, 300 *g* Wasser, dann getrocknet und erhitzt (Bildung von schwarzem Kupferoxyd). Konzentriertere Schwefelleberlösungen geben dunkelblauschwarze Färbungen. Persulfatverfahren nach GROSSCHUFF: eine 5%ige Ätznatronlösung wird zum Sieden erhitzt, sodann 1% Kaliumpersulfat zugesetzt, die Gegenstände unter beständiger Bewegung getaucht. Für elektrochemische Schwarzfärbungen eignet sich das Schwarznickelverfahren (s. S. 500), s. auch das *D. R. P.* 220915. Verschiedenfarbige Färbungen *D. R. P.* 113453. Es sei bemerkt, daß alle Färbungen, welche mit chlorammoniumhaltigen Lösungen ausgeführt werden, am Lichte etwas nachdunkeln infolge des Vorhandenseins von Kupferchlorür. Wenn das unerwünscht ist, müssen chloridfreie Lösungen angewendet werden. Eine Braunfärbung auf mechanischem Wege (altes Kupferschmiedverfahren) wird hergestellt durch Einhämmern von Eisenoxyd (Rötel) in die Kupferoberfläche.

Schöne Braunfärbungen erhält man auch durch Erhitzen der mit Leinöl, oder Leinölfirnis angestrichenen Gegenstände im Trockenofen; Nuancierung der Färbung durch gefärbte Lacke. Weiters Braun- und Schwarzfärbungen durch die Bakelitlacke und Erhitzen im Trockenofen.

Grünfärbungen, sog. Patinaimitationen. Man gibt auf die Kupfergegenstände zuerst einen dunklen Grund, am einfachsten durch Braunfärbung (s. Braunbad) oder durch verdünnte Schwefelleberlösung (s. o.) oder Schwefelammonium, und überpinselt ihn mit einer Lösung von 250 *g* kohlensaurem Ammmonium in 1 *l* Wasser. Nach dem Auftrocknen erscheint nach und nach eine schöne grüne

Patina. — Künstliche grüne Patina, Erzeugung einer Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer, s. Metallfärbung von G. BUCHNER und elektrochemisches Verfahren von LISSMANN (*D. R. P.* 93543, anodisches Verfahren). Für Patinaerzeugung kommt vielfach auch die Verbindung von chemischer und mechanischer Metallfärbung (s. S. 499) in Betracht.

Kupfer-Zink-Legierungen: Messing, sog. Gelbguß mit 60—70% Kupfer, Rotguß oder Tombak mit 80% Kupfer und mehr. Sie verhalten sich den Färbungsmitteln gegenüber anders als das Reinkupfer. Die besten Färbungen erhält man mit den gangbaren Messingsorten; bei steigendem Zinkgehalt gelingen diese Färbungen nicht mehr. Bei steigendem Kupfergehalt treten mehr die Eigenschaften des Kupfers hervor. Schöne Färbungen erhält man durch Versilbern, Vergolden, Verplatinieren, Vernickeln und Verkupfern.

Massenwaren aus Messing werden verkupfert, indem man sie in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 30—40 *g* Kupfervitriol in 1 *l* bringt und als Kontaktmetall Zink, Eisen oder Aluminiumbleche verwendet. Dieses Verfahren kann gut im Rollfaß ausgeführt werden. Die so verkupferten Gegenstände eignen sich auch zur Braunfärbung mit verdünnter Schwefelleberlösung. Auf blankem Messing erhält man durch Erhitzen in besonderen Apparaten schöne Anlauffarben.

Goldgelbe Färbung von Messing: Man taucht die Gegenstände in eine Lösung von 5 *g* Ätznatron in 50 *g* Wasser, in welche man 10 *g* basisch kohlensaures Kupfer eingerührt hat. Oder man benutzt eine Lösung von 30 *g* weinsaurem Kupfer und 50 *g* Ätznatron in 480 *g* Wasser. Für Braunfärbungen verschiedener Nuancen benutzt man die bei Kupfer angegebene Chloratbeize (GROSSCHUFF-BÖTTGER), das ebenfalls dort angegebene Braunbad, das BUCHNERsche Verfahren für Kupfer (Kupfervitriol-Eisenvitriol), auch das Ansieden mit einer Lösung von 5 *g* essigsaurem Kupfer, 20 *g* Wasser und 20 *g* 50%iger Essigsäure. Braune Färbungen erhält man auch durch Anbürsten mit heißer Schwefelleberlösung oder Lösungen von SCHLIPPEschem Salze. Schöne Braunfärbungen, sog. französische Patinierung und Wiener Bronzen, erzielt man auch durch die bei Zink angegebene Chloratbeize, entweder durch Einwirken bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb längerer Zeit oder durch Behandlung mit der heißen Lösung in kurzer Zeit. Violett- und Blaufärbungen erhält man durch Antimontrichloridlösung und den sog. Lüster- oder Blausud (s. bei Kupfer). Schöne Graufärbung erhält man durch folgende Arsenbeize: in 1 *l* roher Salzsäure werden unter längerem, gelindem Erwärmen unter einem Abzug 150 *g* Eisenhammerschlag, 60 *g* arsenige Säure und 30 *g* Antimontrichlorid gelöst (Vorsicht! Arsenikdämpfe). Die Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur angewendet; durch einfaches Tauchen erhält man sehr schöne, graue Metallfärbung (Vorsicht, die Lösung ist sehr giftig).

Schwarzfärbungen werden erhalten durch die bei Kupfer angegebene Lösung von Kupfernitrat, aufstreichen, trocknen und erhitzen (Bildung von schwarzem Kupferoxyd), dann durch das bei Kupfer angegebene Persulfatverfahren, wobei aber statt der dort angegebenen 5%igen Lösung von Ätznatron eine 10%ige Lösung angewendet werden muß. Die gangbarste und schönste Schwarzfärbung erzielt man durch die ammoniakalische Messingschwärze: 100 *g* basisch kohlensaures Kupfer werden unter häufigerem Umschütteln in 750 *g* Salmiakgeist (*D* 0,96) gelöst, die Lösung einige Tage stehen gelassen. Messing von mittlerem Kupfergehalt färbt sich durch Eintauchen unter fortwährendem Umschwenken sehr schön schwarz. Zutritt der Luft und gesättigte Lösung sind Bedingungen für das Gelingen der Färbung. Kupferreiche Legierungen, wie Tombak oder Bronze, sowie kupferarme Legierungen werden nicht gefärbt. Für Schwarzfärbungen kommt ferner das elektrochemische Schwarznickelverfahren in Betracht (s. S. 500). Künstliche, grüne Patina: Erzeugung einer Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer, s. Metallfärbung von G. BUCHNER. Patinaimitation erreicht man durch Aufstreichen und Auftrocknen-

lassen einer Lösung von 30 *g* Kupfernitrat, 100 *g* Wasser, 160 *g* Essig, 3 *g* Chlorammonium, 6 *g* Salmiakgeist.

Galvanische Messingüberzüge verhalten sich bei Färbungen nicht wie kompaktes Messing, sondern wie Verkupferungen. Zum Färben des Überzuges eignet sich am besten die Chloratbeize, das Persulfatverfahren und Schwefelleberlösung. Geätztes Messing verhält sich bei den Färbungen infolge stattgefundener Legierungsänderung anders als ungeätztes Metall. Geätztes Messing wird am besten verkupfert und dann gefärbt. Für die mechanische Färbung kommen gefärbte Lacke und besonders auch Zapon- und Bakelitlack in Betracht.

Bronzefarben und Brokat (grobkörnige Bronze) aus fein verteiltem Messing (s. auch Bronzefarben, **II**, 694). Chemische Färbungen werden durch Erhitzen in eisernen Pfannen mit oder ohne Zugabe von etwas Fett oder Wachs zur Erzeugung dünner Oxydschichten, sog. Anlauffarben, hergestellt. Zumeist werden aber die Bronzepulver mit Teerfarbstoffen angefärbt nach den Verfahren von KAYSER, *Chem.-Ztg.* **1895**, 807 oder von STOCKMEIER, *Chem.-Ztg.* **1896**, 813.

Nach KAYSER wird zunächst die fettfreie Bronze mit einer Lösung von 40 *g* Tannin in 100 cm^3 Weingeist gebeizt. Man vermischt die Lösung durch Reiben bei mäßiger Temperatur (30—40°) mit dem Bronzepulver in offenen Apparaten. Nach dem Erkalten setzt man eine Lösung des betreffenden Teerfarbstoffes in der gleichen Menge Weingeist zu; die Menge des Teerfarbstoffes richtet sich nach der gewünschten Nuance (40 *g* auf 1 *kg* Metallfarbe kann als die Maximalmenge gelten). Die Farbstofflösung muß vollständig klar sein und nötigenfalls vorher filtriert werden, sonst entsteht eine unansehnliche Anfärbung, die besonders Mangel an Glanz zeigt. Die mit der Lösung des Teerfarbstoffes in Weingeist gemischte Masse wird wieder bei mäßiger Temperatur getrocknet, zuletzt unter Umrühren oder sonstiger Bewegung.

Nach STOCKMEIER wird vor der Färbung mit dem HILLERschen Zinnsud, bestehend aus 30 *g* krystallisiertem Zinnchlorür, 60 *g* Ätznatron, 1 *l* Wasser, verzinnt mit Zinkkontakt. Man kann Bronzepulver aller Art mit basischen Teerfarbstoffen auffärben.

Aluminiumbronze (Kupfer mit 3—10% Aluminium) wird ganz ähnlich wie Kupfer gefärbt, z. B. mit dem Braunbad (s. Kupfer), schwarz mit der Persulfatbeize in 10%iger Ätznatronlösung. Elektrochemische Schwarznickelverfahren u. s. w.

Kupfer-Zinnlegierungen, Bronze- und Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen, sog. Kunstbronze. Bronzen werden versilbert, vergoldet; auch erhält man auf ihnen beim geeigneten Erhitzen schöne Anlauffarben. Braun färbt man am besten mit dem Braunbad (s. bei Kupfer) durch heiße Schwefelleber oder heiße SCHLIPPEsche Salzlösung. Schwarz färbt man durch Überstreichen, Trocknen und Erhitzen mit der Kupfernitratbeize (sog. heiße Schwärze), mit der Persulfatbeize (s. bei Kupfer), Arsenbeize (s. bei Messing) und elektrochemisch mit dem Schwarznickelverfahren. Schöne Grün-Graufärbungen, sog. Grünbronze, erhält man durch Anstreichen und Auftrocknenlassen mit nachstehenden Lösungen:

Für Zinnbronze mit Zinkgehalt: 20 *g* Kupfernitrat, 30 *g* Quecksilberchlorid, 30 *g* Zinksulfat und 1 *l* Wasser. Für zinkfreie Bronzen: 10 *g* Kupferchlorid, 15 *g* Quecksilberchlorid, 30 *g* Zinksulfat, 25 *g* Kaliumchlorat in 1 *l* Wasser. Grüne Patina: Anstreichen und Antrocknenlassen mit folgender Lösung: 50 *g* Kupfernitrat, 40 *g* Natriumchlorid, 30 *g* Kaliumtartrat, 10 Ammoniumchlorid in 250 *g* Wasser.

Literatur: GEORG BUCHNER, Die Metallfärbung. 6 Aufl. 1920. M. Krayn, Berlin. — Derselbe, Das Ätzen und das Färben der Metalle. 3. Aufl., 1922. M. Krayn, Berlin. — BEUTEL, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung 1925. W. Braumüller, Wien-Leipzig. — H KRAUSE, Metallfärbung 1922. W. Springer, Berlin. HARTMANN, Färben der Metalle 1912. Hartleben, Wien — F. MICHEL, Metallniederschläge und Metallfärbung, Berlin 1927. *Georg Buchner.*

Metallputzmittel sind pulverförmige, feste, salbenartige oder flüssige Präparate, welche dazu dienen, blind gewordenen, beschmutzten oder oxydierten blanken Metallflächen wieder ihren ursprünglichen Glanz zu verleihen.

Ebenso wie zum Polieren von Metallen Werkzeuge mit einem höheren Härtegrad verwendet werden, dienen zum Putzen feinpulverige Schleifmittel, welche an sich härter sind als das auf Politurglanz zu putzende Metall. Da die für Metallputzmittel zu verwendenden Materialien auf der zu polierenden Fläche leicht Schrammen hervorrufen würden, so dürfen sie nur in feinster Pulverform mit durchweg gleicher

Korngröße zur Anwendung gelangen. Um dies zu erreichen, sind natürlich alle besonders harten und scharfkantigen Schleifpulver, wie z. B. Korund, Schmirgel und Glas, welche an sich vielleicht schneller zum Ziel führen, auch in feinster Pulverform ausgeschlossen, falls von dem Putzmittel nicht noch eine besondere Scheuerwirkung zur Entfernung grober Verunreinigungen verlangt wird. Andererseits müssen die verwendeten Mineralpulver durch Mahlen, Schlämmen und Sieben auf einen derartig einheitlichen Feinheitsgrad (0,0005—0,002 *mm* Korngröße) gebracht werden, daß sich das Pulver zwischen den Fingern wie feines, kornfreies Mehl („griffig") anfühlt.

Das in dieser Weise sorgfältig vorbereitete Pulver kann schon an sich als Metallputzmittel dienen. Wenn auch ein weiches und besonders feinkörniges Mineralpulver die Putzwirkung verlangsamt und die Wahl des betreffenden Putzpulvers von der zu putzenden Metallart abhängt, so ist doch zu berücksichtigen, daß es sich beim eigentlichen Putzprozeß nicht mehr um ein Ausschleifen oder Vorpolieren, sondern um ein Hochglanzpolieren handelt, und selbst hierfür sind die üblichen Metallputzpulver oft noch nicht fein genug. Um die scharfe mechanische Wirkung der Putzpulver einerseits zu mildern, andererseits aber ihre lösende Wirkung auf die zu entfernenden Unreinigkeiten zu erhöhen, werden sie nur in besonderen Fällen trocken verwendet. Meist verrührt man sie kurz vor Gebrauch mit Spiritus, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder Stearinöl (Olein), oder man setzt schon von Anfang an geeignete Chemikalien zu, durch die sowohl eine schmutzlösende wie eine chemische Wirkung auf das zu putzende Metall ausgeübt und somit ein leichteres Abstoßen der zu entfernenden Schmutz- oder Oxydschicht ermöglicht wird. Bei der Auswahl dieser Zusätze ist der Gedanke maßgebend, das Mineralpulver mit einer Substanz zu vermischen, welche eine reinigende und lösende Wirkung auf die zu putzende Metalloberfläche ausübt, ohne diese selbst jedoch stärker anzugreifen, die Farbe bzw. den Glanz zu verändern oder fest darauf haften zu bleiben.

Außer diesen ein Putzpulver als Grundlage besitzenden Metallputzmitteln gibt es im Handel auch rein chemisch wirkende Metallputzmittel in Form von Säuren, mit Chemikalien getränkten Putztüchern und elektrolytisch wirkenden Metallplatten.

Je nach ihrer Beschaffenheit, in der die Metallputzmittel im Handel erscheinen, unterscheidet man Putzpulver, Putzsteine, Putzseifen, Putzpomade, flüssige Putzextrakte, Putztücher und Putzplatten. Während von diesen die Putzsteine, Putzseifen und Putzplatten infolge ihrer geringen chemischen oder mechanischen Putzwirkung lediglich ganz besonderen Zwecken dienen und meist nur für Weiß- oder Edelmetalle verwendet werden, dienen die übrigen als Universalputzmittel sowohl von Weiß- wie Gelbmetallen.

Rohstoffe. Als Rohstoffe für Putzpulver kommen hauptsächlich nachstehende Materialien in Betracht:

Bimsstein, Puzzolan, Vulkanasche, Schmirgel, Siliciumcarbid, natürliche und künstliche Eisenoxyde (nach *D. R. P.* 329 972 Rotschlamm), Rötel, Chromoxyd, Schwefelkiesrückstände, Flint, Kieseltuff, Sandstein, Quarzsand, Tripel, Polierschlamm, Schamotte, Ziegelmehl, Fullererde, Kieselkreide, Kieselgur, Kalktuff, Mergel, Kalkstein, natürliche und künstliche Kreide, Bolus, gebrannter Kalk, Flugasche, Holzkohle, Knochenasche, Hirschhorn, Fischhaut, Muschelschale, Tintenfischschale, Schleifschiefer, Walkerde, Rasenerde, Zinkoxyd, Graphit, Kaolin, kohlensaures Magnesium, getrocknetes oder veraschtes Zinnkraut. Bei den angeführten Materialien organischer Herkunft ist auch der Mineralgehalt, d. h. die in mikroskopisch kleinen Teilchen verbreitete Kieselsäure, das putzende Agens.

Neben der natürlichen und künstlichen Kreide (Calciumcarbonat) haben wesentlich nur noch der frisch gebrannte Kalkstein in seiner reinsten Form als „Wiener Kalk" vermöge seiner schwach ätzenden Eigenschaft, durch Brennen oder Calcinieren von ihren organischen Bestandteilen befreite Kieselgur (Infusorienerde) und endlich Kieselkreide infolge ihrer sanften Putzwirkung und gleichmäßigen Zusammensetzung eine größere Bedeutung als Grundlage für Metallputzmittel. Insbesondere werden die beiden zuletzt genannten Produkte ganz allgemein für salbenförmige und flüssige Putzmittel, die heute am meisten verwendeten

Präparate, benutzt. Bestimmend ist für diese Auswahl einerseits der hohe Gehalt an Kieselsäure (80–90%) auf Kosten der sonstigen Beimengungen an Kalk, Tonerde, Eisenoxyd, Magnesia u. a. m. und andererseits ihre völlige Neutralität in der Kälte und Wärme und beim Vermischen mit Säuren oder Basen.

Verarbeitung. Alle diese Materialien müssen vor ihrer Verwendung in einer ihrem Zweck entsprechenden Härte als Putzpulver auf feinste und gleichartige Korngröße durch Mahlen, Schlämmen, Sieben oder Stäuben gebracht werden, was in umfangreichen Anlagen in Großbetrieben vor sich geht. Sollen kombinierte Mischungen verschiedener Putzpulver zur Verwendung gelangen, so müssen sie in Kollergängen, Mischmaschinen, Rollfässern oder Pulverisiermühlen vorgenommen werden, woran sich dann noch eine Siebung durch Sichtmaschine oder feines Metallsieb anzuschließen hat, da sich nur auf diese Weise der erforderliche gleichmäßige Feinheitsgrad und eine innige Vermischung erzielen läßt.

Vereinzelt werden auch Putzpulvergemische gleich mit chemisch wirkenden, wasserlöslichen Zusätzen, wie Oxalsäure, Soda, Pottasche oder Ammoniumsalzen, versehen und in dieser Form nach schwachem Anfeuchten mit Wasser verwendet, so z. B.: Kieselkreide oder Putzpulvermischung mit 2% Pottasche und 3% Ammoniumcarbonat. Der Zusatz von Oxalsäure zu Metallputzmitteln, welche zur Reinigung von Waschkesseln, Kochtöpfen und Eßbestecken dienen, ist unbedingt zu verwerfen, da Oxalsäure und einige ihrer Verbindungen, welche in den Fugen des Geschirrs zurückbleiben, eine deutliche toxische Wirkung auszuüben vermögen und die schädlichsten Folgen haben können (Prager Med. Wochenschr. 38, 34 [1913])

Die für ihren Verwendungszweck und den beabsichtigten Putzeffekt nach Härte und Korngröße zusammengestellten Pulvergemenge können von Hand oder vermittels einer Füllmaschine in Kartons oder Papiertüten mit entsprechendem Aufdruck fertig zum Gebrauch abgefüllt oder unter Zuhilfenahme eines geeigneten Bindemittels und starken Druckes in handliche Stücke gepreßt werden. Je nach der Menge und Art des zuzusetzenden Bindemittels stellt die gepreßte Grundmasse dann ein mehr oder weniger schmierendes und die mechanische Reibung milderndes Putzmittel dar.

Zur Herstellung von Putzsteinen, welche hauptsächlich in der Metallindustrie gebraucht werden, wählt man als Bindemittel für das Putzpulvergemisch neben Tragant-, Dextrin- oder Leimlösungen (nach Tschechoslow. Pat. 12586 mit Gelatinelösung zu Würfeln gepreßte Mischung von Gips und Kieselsäure), Glucose, Melasse, Sulfitlauge oder Seifenleim insbesondere Ceresin, Paraffin (nach *D. R. P.* 372479 Paraffin mit Amylacetat), Talg und Olein, mit denen sich je nach dem Mischungsverhältnis die Festigkeit des Putzsteins genau regulieren läßt. Die Vermischung mit dem Bindemittel hat natürlich auf warmem Wege zu erfolgen, wenn dieses nicht in der Kälte flüssig ist. Bei Verwendung größerer Mengen von in der Kälte erstarrenden Bindemitteln (25–30%) kann die heiße Putzmasse gleich in Formen ausgegossen werden. Durch Zusatz von natürlichen und künstlichen Körperfarben oder durch Anfärben mit Teerfarbstoffen kann der Masse jede beliebige Farbtönung, durch Parfüms ein besserer Geruch verliehen werden. Auch durch Vermischen des Putzpulvers mit 20–25% Gips erhält man nach entsprechender Verdünnung mit Wasser einen gießfähigen Brei, welcher schnell in Formen erstarrt. Diese fettfreien Putzsteine haben jedoch nur einen geringen Putzeffekt und dienen daher in der Hauptsache zum Reinigen und Polieren von Glas.

Da freie Fett- oder Ölsäure beim Putzen der Metalle neben der durch die Putzpulvergrundlage bedingten mechanischen Einwirkung einen chemischen, die vorhandene Oxydschicht lösenden Einfluß ausübt, so trachtet man bei stark wirkenden Putzsteinen darnach, insbesondere Olein mit zu verwenden, während man die Festigkeit durch Paraffin- oder Stearinzusatz einstellt.

Beispiele. 1. 20 Tl. Magnesiumcarbonat, 35 Tl. Calciumcarbonat und 25 Tl. Kieselgur werden mit einer Lösung von 2 Tl. Dextrin und 18 Tl. Wasser zu einem steifen Teig verknetet, in Formen ausgestrichen und getrocknet.

2. 12 Tl. Ölsäure werden mit 3 Tl. Stearin oder Paraffin verschmolzen, mit vorher angewärmten 50 Tl. Kieselkreide sowie 20 Tl. Kieselgur vermischt und dann zu 4eckigen, 50–100 *g* wiegenden Stücken oder auch zu Tabletten, Stangen und Kugeln gepreßt.

Bei Verwendung eines anders kombinierten Putzpulvers wird hiervon so viel in die Olein-Paraffin-Mischung eingerührt, daß ein sich fettig anfühlendes, durch starkes Pressen nicht zerfallendes Pulver resultiert. Bei besonders trockenen Putzsteinen erhöht man den Zusatz von Paraffin auf Kosten des Oleingehalts oder verdünnt die Mischung mit Benzin, Tetrachlorkohlenstoff od. dgl., so daß man der Masse mehr Putzpulver beimengen kann. Nach dem Pressen verflüchtigen sich die betreffenden Verdünnungsmittel bei längerem Lagern. Bei Verwendung von Wiener Kalk wird der fertige Putzstein in Pergamentpapier oder Stanniol eingeschlagen oder durch kurzes Eintauchen in heißflüssiges Paraffin imprägniert, um so die Aufnahme von Feuchtigkeit und Kohlensäure zu verhindern, welche die Ätzwirkung des Kalkes aufheben würde. Zum Gebrauch wird durch einen mit Wasser, verdünntem Salmiakgeist oder Spiritus angefeuchteten Lappen etwas Putzpulver vom Stein abgerieben und hiermit dann der Metallgegenstand geputzt.

Die speziell als Herdputzmittel in Kegelform in den Handel kommenden grünen, roten oder schwarzen Putzsteine, mit welchen die noch warme Herdplatte eingerieben wird, um dann mit Tüchern auf Hochglanz poliert zu werden, sind 30—40% Stearin enthaltende Mischungen von Kieselkreide mit Chromoxyd, Eisenoxydrot, Tripel, Schmirgel, Siliciumcarbid oder Schiefermehl. Das Putzpulvergemisch wird in das geschmolzene Stearin gleichmäßig eingerührt, worauf die Masse noch heißflüssig in 90—100 *g* fassende Kegelformen ausgefüllt wird, aus denen sie sich nach Erkalten leicht herausschlagen läßt.

Ähnlich den Putzsteinen sind die Putzseifen, welche aber von weicherer Konsistenz sind und an Stelle eines leim- oder fetthaltigen Bindemittels eine gewöhnliche Seifenlösung haben, welche ebenfalls reinigend und lösend auf die Schmutzschicht der Metallfläche wirkt und die Polierwirkung des Putzpulvers mildert. Die durch Auflösung von Seifenschnitzeln oder Kernseifenabfällen in heißem Wasser und nach Durchseihen durch Verkochen mit dem eingerührten Putzpulver hergestellte dickflüssige Mischung wird in Formen mit Firmenstempel ausgegossen, in denen die Masse dann zu Riegeln erstarrt.

Da Putzseifen in der Hauptsache zum Putzen von Edel- und Weißmetallen verwendet werden, muß bei der Auswahl der Putzpulver darauf Rücksicht genommen werden. Beispiel: 12 Tl. Kernseife, 22 Tl. Wasser, 20 Tl. Tripel, 30 Tl. Kieselkreide, 10 Tl. Polierrot, 6 Tl. Magnesia. Natürlich läßt sich die Putzseife auch auf kaltem oder halbwarmem Wege durch Vermischen des Pulvers mit Palmkernöl oder Cocosölfettsäure und Verseifen des Fettes bzw. der Fettsäure mit Laugen herstellen. Zur Erhöhung der Wirkung erhalten die Putzseifen vereinzelt auch noch einen Überschuß an Natronlauge, Ammoniak oder Spiritus.

Zum maschinellen Putzen in Poliertrommeln oder Putzmaschinen mit Lederscheiben, Schwabbelscheiben, Bürsten, Walzen und sonstigen Vorrichtungen bedient man sich ausschließlich der Putzpulver, Putzsteine und Putzseifen, während man sonst in Gewerbe und Haushalt die wesentlich handlicheren, billigeren und in ihrer Anwendung bequemen Putzsalben und flüssigen Putzmittel bevorzugt. Die Herstellung dieser beiden Präparate macht einen nicht unbedeutenden Fabrikationszweig der chemisch-technischen Kleinindustrie aus.

Die Putzpomade (Putzsalbe, Putzcreme) ist im Grunde nichts anderes als ein gußfähiger, sehr weicher Putzstein in verbesserter und leichter anwendbarer Form. Die Grundlage ist auch hier in der Hauptsache Putzpulver mit Olein als Bindemittel, das durch Ceresin, Stearin oder Paraffin konsistent gemacht ist.

Putzpomaden dienen ebenso wie Metallputzöle insbesondere zur Behandlung von Armaturen im Betrieb befindlicher Maschinen sowie von solchen Metallgegenständen, deren Hochglanz eine möglichst lang anhaltende Wetterbeständigkeit aufweisen muß (Beschläge von Automobilen, Eisenbahn- und Straßenbahnwagen, Schiffseinrichtungen, Schaufenstern, Türbeschlägen, Metallschildern, Treppengeländern, Militärausrüstungsgegenständen u. a. m.).

Zur Herstellung von Putzpomade benutzt man am besten einen stark emaillierten, doppelwandigen Kessel aus Guß- oder Schmiedeeisen, welcher an eine vorhandene Dampfleitung angeschlossen werden kann und vorteilhaft noch mit einem Rührwerk versehen ist. Kupferne Kessel sind, da infolge der Angreifbarkeit des Kupfers eine Mißfärbung der Putzpomade eintreten würde, nicht anwendbar. In Ermanglung von Dampf als Heizquelle genügen im vorliegenden Fall natürlich auch Wasserbadkessel oder Kessel mit direkter Feuerung aus Eisen, größere Töpfe u. s. w.; im letzteren Falle sieht man besser von einer Emaillierung ab, da diese bei direkter Beheizung des Kessels nicht lange standhält. Bei dieser Feuerung ist Überhitzung sorgfältig zu vermeiden, damit sich die Masse nicht dunkel färbt.

In einem Kessel schmilzt man z. B. 5 Tl. Ceresin 56—58° naturgelb, 2 Tl. Talg, 30 Tl. Destillatolein und 10 Tl. Vaselinöl bei etwa 80—90° und rührt dann in kleineren Partien 53 Tl. Kieselkreide ein. Ist die Masse durchaus gleichmäßig, so kann man sie direkt in Dosen abfüllen.

Die für Putzpomade bestimmten Dosen müssen im Innern mit einem Blechlack (Messinglack oder besser Zaponlack) überzogen sein, damit die Ölsäure das Weißblech nicht angreift, wodurch einerseits die Dose zerstört, andererseits aber die weiße Creme besonders an den Rändern sich braun

färben und dadurch unansehnlich werden würde. Dosen aus verbleiten Blechen oder durch unangreifbare Lackierung imprägnierte Schachteln aus Papierstoff und Holzspan sind ebenfalls brauchbar.

Gefüllt wird am besten mit sog. Universal-Dosen-Füllmaschinen mit Wassermantel. Mit diesen Maschinen können je nach Breite der vorhandenen Fülltische 6—12 Dosen auf einmal gefüllt werden (s. Bohnermasse, Bd. **II**, 538, Abb. 207). Bei geringerer Produktion genügt es auch, die Dosen mit Hilfe von langschnabeligen Kannen oder Gießern zu füllen.

Zu Putzpomade verwendet man durchweg feinst geschlämmte Kieselkreide, wie diese hauptsächlich in Deutschland in der Gegend von Neuburg a. d. D. und im Kreise Bunzlau i. Schl. (Paritzer Silbertripel) gewonnen wird. Diese Kreidesorten sind frei von kohlensaurem Kalk, wirken also beim Erhitzen mit Ölsäure auf diese nicht ein, wodurch die Masse eindicken und in ihrem Putzeffekt stark beeinträchtigt werden würde.

Zur Verschärfung der mechanischen Putzwirkung kann man einen Teil der Kieselkreide durch den beim Schlämmen abfallenden grobkörnigen Klärsand (auch Schlämmsand oder Rinnsand genannt) ersetzen. Um das Absetzen des spezifisch schwereren Klärsandes in der heißflüssigen Putzpomade zu verhindern, muß bis kurz vor dem Ausfüllen intensiv gerührt und die Masse möglichst abgekühlt ausgefüllt werden. Bei roter, nur noch für den Export in Betracht kommender Putzpomade wird an Stelle von Kieselkreide der schärfer wirkende rote Tripel verwendet. Die fertige Putzpomade wird vor dem Abfüllen in Füllmaschinen oder Füllbehälter durch ein feinmaschiges Sieb gegeben, welches durch die Rührarbeit nicht völlig zerteilte Kreideklümpchen sowie Sackfasern und andere Verunreinigungen zurückhält. Um eine besonders feine und gleichmäßige Putzpomade zu erhalten, kann man die fertige Mischung vor dem Abfüllen in Dosen noch durch eine durch Heizmantel warm zu haltende, eng zu stellende Trichtermühle geben.

Zur Reinigung von Eisen- und Stahlwaren (Herd- und Maschinenteile u. s. w.) kann man schärfere mechanische Putzmittel verwenden, da es sich hier meist um die Entfernung von starken Rostflecken handelt, so daß das Poliermittel im Grunde genommen dieselbe Aufgabe wie Schmirgelleinen zu erfüllen hat. Aus diesem Grunde wird hierfür als Putzmittel meist Bimsstein oder feinpulveriger Schmirgel verwendet, welcher zur Milderung seiner mechanischen Putzwirkung mit Graphit od. dgl. versetzt und mit Seife oder einem oleinhaltigen Fettkörper nach Art der Putzpomaden zu einer Salbe verrieben ist.

Ein Herdputzmittel kann z. B. nach folgender Vorschrift hergestellt werden: 8 Tl. Ceresin 56—58°, 10 Tl. Olein, 12 Tl. Spindelöl, 20 Tl. Kieselkreide, 10 Tl. Quarzmehl, 25 Tl. Schmirgelpulver, 15 Tl. Siliciumcarbid, während sich für Dosenpackung folgende Zusammensetzung empfiehlt: 3 Tl. Ceresin 56—58°, 17 Tl. Olein, 4 Tl. Naturvaseline, 6 Tl. Spindelöl, 45 Tl. Quarzmehl oder Bimssteinmehl, 25 Tl. Chromoxyd.

Die als Nickelpasten speziell zum Polieren von Autobeschlägen bevorzugten Putzmittel enthalten durchweg einen größeren Gehalt an Wiener Kalk, so z. B. für Dosenpackung: 12 Tl. Olein, 2 Tl. Talg, 24 Tl. Petroleum, 8 Tl. Schwerbenzin, 24 Tl. Wiener Kalk, 30 Tl. Kieselkreide oder: 6 Tl. Stearin, 2 Tl. Olein, 3 Tl. Spindelöl, 32 Tl. Schwerbenzin, 57 Tl. Wiener Kalk. Für Tubenpackung: 3,5 Tl. Stearin, 1,5 Tl. Olein, 4 Tl. gebleichtes Montanwachs, 6 Tl. Paraffin, 6 Tl. Spindelöl, 30 Tl. Schwerbenzin, 42 Tl. Wiener Kalk, 7 Tl. Kieselkreide.

Fetthaltige Metallteile können durch Behandeln mit Tri (Bd. **I**, 160) gereinigt werden. Alkalische Entfettungsmittel, wie z. B. Ätznatron (10%ige Lösung), Soda, Wasserglas, seifenhaltige Zubereitungen in Verbindung mit organischen Lösungsmitteln, wie Hexalin, Schwerbenzin, Tetrachlorkohlenstoff, finden als „Lösungsmittelseifen" ausgedehnte Verwendung zur Reinigung von Eisen, Nickel u. s. w. Neuerdings wird für den gleichen Zweck Imi und P_3 (Henkel & Cie., Düsseldorf), die aus 70% Trinatriumphosphat, 20% Soda und 10 Tl. Wasserglas bestehen (H. Stadlinger, *Chem.-Ztg.* **1930**, 354), benutzt.

Die im Handel befindlichen flüssigen Putzmittel zeigen eine sehr verschiedene Zusammensetzung. Man unterscheidet in der Hauptsache wasserhaltige (Putzwasser) und wasserfreie Präparate (Putzöle). Das Hauptgewicht wird bei ihnen einerseits auf einen guten Putzeffekt, andererseits auf möglichst geringes Absetzen des Füllkörpers gelegt.

Die in der Hauptsache als Universal-Putzpräparate Verwendung findenden Metallputzwasser reagieren infolge ihres Seifen- bzw. Ammoniakgehalts schwach alkalisch. Der zur Verseifung der Ölsäure zugesetzte Salmiakgeist, welcher schon an sich ein chemisch wirkendes gutes Putzmittel ist, verflüchtet sich beim Polieren, so daß ein feiner, die Haltbarkeit der Politur erhöhender fetter Hauch zurückbleibt.

Den flüssigen Putzmitteln ist ebenso wie den Putzpomaden der Grundgedanke gemeinsam, die lediglich mechanische Putzwirkung der zugesetzten Kieselkreide

(ev. in Mischung mit Kieselgur, Bolus, Tripel od. dgl.) durch Zusatz schmierender und die Reibung vermindernder Mittel abzuschwächen. Diese müssen in einer derartigen Zusammensetzung und Verdünnung zur Anwendung gelangen, daß sie die Füllkörper möglichst lange in der Schwebe erhalten. Erst in zweiter Linie kommt die chemische Wirkung der Verdünnungsmittel in Betracht, welche eine Auflösung der Schmutz- und Oxydschicht der zu putzenden Metallteile bezweckt. Aus diesem Grunde sind auch Putzextrakte, welche neben dem Füllkörper nur ein chemisch wirkendes Verdünnungsmittel, wie z. B. Oxalsäure-, Citronensäure- oder Weinsäurelösung, enthalten, von recht zweifelhaftem Wert, so daß die Mitverwendung von schmierenden Materialien, wie Ölen, Fetten, bzw. den hieraus hergestellten Seifen unerläßlich ist.

Da sich die Fettstoffe in Ermanglung eines geeigneten Emulgierungsmittels sehr bald aus dem wässerigen Dispersionsmittel abscheiden würden, müssen sie durch Alkalien in die wasserlösliche Form überführt, d. h. also verseift werden. Wird nun dem Putzmittel eine verdünnte Oxalsäurelösung oder eine sonstige metalloxydlösende Säure zugesetzt, so würde diese je nach ihrer Menge mit dem freien Alkali, also im vorliegenden Falle mit Ammoniak, eine neutrale Verbindung eingehen und außerdem das an die Fettsäuren gebundene Alkali eliminieren, wodurch die putzende Wirkung des durch Reiben auf dem Metall freiwerdenden Ammoniaks wieder aufgehoben würde. Die Verwendung einer derartigen Säure hätte also nur da Zweck, wo sie in unveränderter Form erhalten bleibt und die emulgierende und schmierende Wirkung entweder durch eine saure Seife (z. B. Türkischrotöl) oder durch ein im Wasser leichter verteilbares Schmiermittel, wie z. B. Wollfett, hervorgerufen wird. Allgemein üblich ist aber die Anwendung von Ammoniak als chemisch wirkendes Putzmittel bzw. seine leicht wieder in die Komponenten zerfallende Verbindung mit Ölsäure. Mit Rücksicht darauf, daß durch Mitverwendung von Oxalsäure oder Weinsäure infolge des sich hierbei bildenden Ammoniumoxalats oder Ammoniumtartrats und Freiwerdens einer äquivalenten Menge Ölsäure die Emulsion dicker wird und infolgedessen die Kreide sich etwas langsamer absetzt, als dies beim Fortlassen dieser Säuren geschieht, hält aus diesem Grunde noch eine Anzahl Fabrikanten es für besonders vorteilhaft, Oxalsäure oder gleich das im Handel erhältliche Ammoniumoxalat bzw. die ungiftige Weinsteinsäure mit zu verwenden.

Ein Zusatz von Spiritus trägt zwar ebenso wie Benzin zur Verbesserung der Putzkraft wie auch zur Verminderung der vielfach unangenehm empfundenen Schmierwirkung des Putzwassers und schließlich zur Erleichterung der Verseifung während der Fabrikation bei, doch wird andererseits im Gegensatz zu Benzin hierdurch die Neigung des Füllkörpers, sich in dem fertigen Putzwasser abzusetzen, erhöht, so daß hiervon abzuraten ist. Im allgemeinen kann man darnach gehen, daß eine trübe schleimige Grundseife, d. h. also das noch nicht mit Kieselkreide od. dgl. versetzte Putzwasser, die zugesetzte Kreide bzw. Kieselgur besser in der Schwebe halten wird als eine klare oder halbklare Grundlösung; denn gerade die wolkigen, bleibenden Trübungen des Putzwassers halten die spezifisch schwerere Kreide in Suspension. Aus physikalischen Gründen kann das Absetzen bei wasserhaltigen Putzmitteln im Gegensatz zu wasserarmen, öligen Putzmitteln allerdings kaum ganz vermieden werden; denn ein fadendünner Strich wird sich bei einer dünnen Seifenlösung in den Flaschen meist abtrennen; nur darf er bei sachgemäßer Fabrikation in großen Flaschen nicht mehr als allerhöchstens die Stärke eines Bleistifts annehmen.

Die eigentliche Fabrikation der flüssigen Metallputzmittel ist verhältnismäßig einfach, da jeder Bottich oder Kessel zur Herstellung dieser Präparate geeignet ist. Für eine größere Produktion empfiehlt es sich, einen besonderen, mit Rührwerk und Ablaßhahn versehenen Kessel aufzustellen, aus welchem dann nach Erkalten der Masse direkt abgefüllt werden kann, falls man nicht vorzieht, das flüssige Putzmittel noch warm auf Lagerfässer oder Holzbottiche abzuziehen und hier erkalten zu lassen. Die beste Anlage für die Fabrikation von flüssigen Putzmitteln besteht darin, daß man das Putzmittel in einem mit Rührwerk, dicht schließendem Deckel und unterem Ablaß versehenen gewöhnlichen oder, falls die Herstellung der Seife bzw. das Anwärmen des Oleins gleich im Mischkessel erfolgen soll, in einem an eine Dampfleitung angeschlossenen doppelwandigen Kessel erzeugt und das fertige Putzmittel dann von hier durch Rinnen, Rohre oder mit Hilfe einer Pumpe in ein Sammelbassin leitet, welches sich direkt über einer bzw. mehreren Flaschenfüllmaschinen, sog. Rundläufern, befindet, deren Verwendung sich sehr empfiehlt (Abb. 213). Der Inhalt des Füllbassins muß natürlich im Verlauf der üblichen täglichen Arbeitszeit entleert werden können, damit sich in diesem großen Bassin keine Kreide absetzen und ev. den über den Rundläufern befindlichen Ablaßhahn verstopfen kann.

Allgemein eingeführt sind für flüssige Metallputzmittel neben Glasflaschen runde Weißblechflaschen mit Schraubverschluß, in die meist noch ein durchlochter Deckel eingedrückt ist, um einen sparsamen Verbrauch des Putzmittels zu ermöglichen (Flaschen mit Spritzvorrichtung). Die gut verkorkten Glasflaschen werden mit Siegellack, gefärbtem Zaponlack, Leimlösung, Brolonkapsel od. dgl.

abgedichtet. Werden Eisenblechflaschen verwendet, so müssen die Falznähte mit einem alkalibeständigen Harzlack gedichtet und im Ofen bei 120° getrocknet oder mit Zaponlack ausgespritzt werden. Derartige Flaschen sind natürlich nur für spiritus- und benzinfreie Putzpräparate geeignet. Ein Flaschenersatz, bestehend aus imprägnierten Papiertüten in Flaschenform, ist als Behälter für flüssige Putzmittel durch D. R. G. M. 669 204 geschützt.

Das Bestreben des Fabrikanten, ein flüssiges Putzmittel zu erzeugen, welches äußerlich den Anschein erweckt, als ob sich in ihm nicht die suspendierte Kreide absetze, hat dazu geführt, einerseits eine geeignete Grundkomposition zu wählen, andererseits aber auch eine besonders fein geschlämmte Kreide zu verwenden, die zur Erhöhung des Suspensionsvermögens vorteilhaft mit der spezifisch leichteren Kieselgur vermischt wurde.

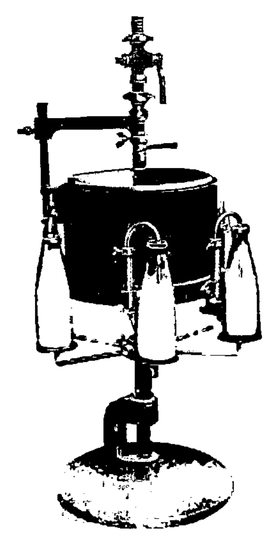


Abb. 213.
Rundläufer von GANZHORN & STIRN, Schwäbisch-Hall.

Zur Herstellung eines wasserhaltigen, flüssigen, nicht absetzenden Metallputzmittels (Putzwasser) löst man durch Erhitzen in einem Kessel der früher angegebenen Art 1,5 Tl. ungefüllte Kernseife bzw. Kernseifenabfalle (welche besser als Olivenöl-, Cocosöl- oder Palmkernölschmierseifen sind, da letztere klare Lösungen ergeben) in 44 Tl. weichen Wassers (am besten Regenwasser oder Kondenswasser) auf. Hierauf wird die Wärmequelle abgestellt und bei 40—50° der Seifenlösung eine vorher auf kaltem Wege bereitete Mischung von 8 Tl. technischer Ölsäure (Olein mit 96—98% Fettsäuregehalt), 1,5 Tl. Benzin und 3 Tl. Spiritus unter ständigem Umrühren hinzugegeben und in feinen Tröpfchen in der Seifenlösung verteilt. Hierauf laßt man eine Mischung von 4 Tl. Ammoniak techn. (0,960) in 10 Tl. Wasser langsam unter ständigem Umrühren einfließen, wodurch eine trübe, gleichmäßige Seifenemulsion entsteht. In diese gibt man dann in kleinen Mengen eine Mischung von 8 Tl. geschlämmter calcinierter Kieselgur weiß und 20 Tl. Kieselkreide und laßt das Rührwerk noch einige Zeit laufen, bis dem Kessel entnommene Proben zeigen, daß die Masse völlig knotenfrei ist. Durch Erhöhung des Seifen- oder Oleinzusatzes oder durch Zusatz sonstiger, die gleiche Wirkung ausübender Schutzkolloide, wie z. B. Leim, Gelatine, Tragant u. a. m., läßt sich die Seifengrundlösung entsprechend verdicken. Als Ersatz für das schwer erhältliche Olein und die Seife diente in der Kriegszeit Naphthensäure, welche durch die gleiche Menge 20grädiger Natron- oder Kalilauge verseift wurde. Der unangenehme Geruch der Naphthenseife wurde durch überschüssiges Ammoniak sowie durch Parfümierungsmittel hinreichend verdeckt. Ist der Kessel, in welchem die Seife bereitet wird, nicht mit einem Rührwerk versehen, sondern dient zum Vermischen der Kreide mit der Seifenlösung ein besonderer Bottich, so empfiehlt es sich, die Kreide-Kieselgur-Mischung erst mit einem Teil der Seifenlösung gleichmäßig dickbreiig anzurühren, um dann erst mit dem Rest der Seifenlösung zu verdünnen.

Falls größere Mengen Putzwasser hergestellt werden, so ist der Fabrikationskessel mit einem dicht schließenden Deckel mit Abzugrohr zu versehen, um ein bei größeren Mengen den Arbeitern leicht lästig werdendes Verdunsten der Ammoniakdämpfe und Stäuben des Kreidezusatzes zu verhindern. Da die Fabrikation ohne Geruchsbelästigung nicht abgeht, so ist auf eine gute Lüftung des Fabrikationsraums durch Lüftungsschächte, Ventilatoren od. dgl. besonders zu achten. Soll das Putzwasser, wie früher vielfach üblich war, rosa gefärbt werden, so verwendet man hierzu einen roten Teerfarbstoff, wie z. B. Säurefuchsin oder Eosin, den man vorher in heißem Wasser auflöst.

Bei Verwendung von besonders fein geschlämmter Kreide kann der Kieselgurzusatz ganz fortfallen. Ob und in welchen Mengen Kieselgur genommen werden soll, wird am besten durch kleine Versuche ausprobiert. Kieselgur darf nur in ausgeglühtem Zustande Verwendung finden, da die in der ungebrannten Kieselgur enthaltenen organischen Anteile sich durch Zusatz von Alkalien röten oder bräunen. Durch Mitverwendung von Seife wird die Verseifung des Oleins mit Ammoniak sehr erleichtert und ein körniges Ausfallen der Ammoniakseife, worüber vielfach Anfänger klagen, vermieden. Unbedingt erforderlich ist ein derartiger Zusatz jedoch nicht, zumal die Putzkraft des Putzwassers hierdurch nicht erhöht wird. Allerdings kann man durch Seifenzusatz den Ammoniakgehalt niedriger halten, was insbesondere bei einem ausschließlich für Kupfer verwendeten flüssigen Metallputz von Vorteil ist; denn ein hoher Ammoniakgehalt hinterläßt nach dem Polieren auf Kupfer leicht einen bläulichen Schimmer.

An Stelle von Seife kann man auch im Handel erhältliche Seifenwurzel bzw. ihren wässerigen Auszug sowie sonstige saponinhaltige Pflanzenextrakte verwenden. Dieser Zusatz bewirkt ein starkes Schäumen des Putzwassers und erschwert in gleicher

Weise wie Seife das Absetzen der Kreide. Da die Löslichkeit der Seifenwurzel durch einen geringen Spirituszusatz erhöht wird, so empfiehlt sich in diesem Falle, etwas Spiritus mitzuverwenden.

Ein Mittelding zwischen Metallputzwasser und Metallputzöl bilden diejenigen Metallputzpräparate, welche sich durch einen besonders hohen Oleingehalt auszeichnen und bei denen außerdem ein großer Teil des Verdünnungsmittels durch ein leichtes Mineralöl ersetzt ist, welches ein Dickwerden der Ölseife verhindert. Da diese Putzextrakte jedoch den Nachteil haben, stark zu schmieren, und nach dem Putzen auf dem Metall einen fettigen Schimmer zurücklassen, welcher selbst nach intensivem Nachreiben mit sauberen Tüchern nicht völlig verschwindet, so ist diese Art flüssiger Putzmittel wenig beliebt. Auch die gänzlich seifen- und alkalifreien Präparate, bei denen Spiritus als Verdünnungsmittel genommen ist, haben keine Verbreitung gefunden. Ein derartiges, durch einfaches Vermischen auf kaltem Wege herzustellendes Putzmittel hat z. B. folgende Zusammensetzung: 15 Tl. Olein, 63 Tl. Spiritus, 10 Tl. Kieselkreide und 12 Tl. Kieselgur. Richtig ist es daher, wenn von der Erzeugung derartiger flüssiger Putzmittel Abstand genommen und statt ihrer ein reines Metallputzöl hergestellt wird, das besonders zum Putzen solcher Gegenstände Verwendung findet, welche der Witterung oder sonstigen, dem Metallglanz ungünstigen Einflüssen ausgesetzt sind.

Auch bei der Herstellung von Metallputzöl bedient man sich als Emulsionsverbesserer der Ammoniakseifen, da sich z. B. bei einer Mischung von Olein mit Mineralöl, Benzin und Kreide die letztere bald zu Boden setzen würde. Die Putzkraft dieser seifenhaltigen Putzöle ist infolge des höheren Ölsäure- sowie des Benzingehalts wesentlich größer als die der Putzwässer, weshalb sie sich besonders zum Putzen fettiger Metallteile eignen.

Man stellt ein geeignetes, nicht absetzendes Metallputzöl in der Weise her, daß man 12 Tl. Solaröl mit 10 Tl. Olein techn., ev. unter schwachem Anwärmen, vermischt, worauf man mit 45 Tl. Schwerbenzin oder Putzöl verdünnt. Hierauf läßt man langsam, anfangs tropfenweise, eine Mischung von 3 Tl. Ammoniak techn. mit 2 Tl. denaturiertem Spiritus einfließen und rührt das Ganze, bis eine gleichmäßige Seifenemulsion entstanden ist. Dann reibt man eine Mischung von 25 Tl. Kieselkreide und 3 Tl. feinster, geschlämmter Kieselgur (oder statt dessen insgesamt 28 Tl. Kieselkreide) mit der Hälfte obiger Ölseife dick zu einer Paste an, worauf man mit dem Rest verdünnt und in die Lagergefäße oder gleich in die Standfässer abfüllt. An Stelle von Solaröl kann man auch Vaselineöl oder Petroleum nehmen, sowie an Stelle von Benzin auch Benzol (Solventnaphtha). Zur Herabsetzung der Feuergefährlichkeit ersetzt man 25–30% des Benzins bzw. Benzols durch Tetrachlorkohlenstoff. Die Verwendung von Trichloräthylen als Verdünnungsmittel für Putzöl ist durch *Ö. P.* 56753 geschützt.

Es empfiehlt sich, mit Lavendelöl, Rosmarinöl, Amylacetat, Safrol, Benzaldehyd od. dgl. zu parfümieren. Die meisten auf dem Markt befindlichen Produkte haben zwar einen geringen Mirbanölzusatz (0,02–0,05%); doch ist hiervon mit Rücksicht auf die starke Giftigkeit des Mirbanöls (Blutgift) dringend abzuraten. In einzelnen Ländern ist die Verwendung von Mirbanöl (Nitrobenzol, künstliches Bittermandelöl) für derartige Haushaltungsartikel verboten, so daß in diesem Falle die mit Mirbanöl versetzten Putzöle vom Export nach diesen Ländern ausgeschlossen sind.

Alle vorgenannten Putzmittel müssen mit leichtem Druck auf dem zu reinigenden Metallgegenstande gründlich verrieben und dieser dann von dem gelösten Belag durch kräftiges Abwischen und Polieren mit sauberen Lappen restlos wieder befreit werden, bis der gewünschte Hochglanz erreicht ist.

Da der Putzprozeß stets unter Zuhilfenahme von Auftrage- und Poliertüchern vorgenommen wird, so lag der Gedanke nahe, das Putzmittel gleich auf dem Poliertuch zu fixieren, um so den Putzprozeß zu vereinfachen und sauberer zu gestalten. Bei der raschen Abnutzung derartiger präparierter Metallputztücher und ihrem hohen Anschaffungspreise kommen sie natürlich nur für Sonderfälle in Betracht. Sie werden in der Weise hergestellt, daß man besonders lockere und aufnahmefähige, weiche Gewebe mit einer Seifenlösung imprägniert und nach dem Verdunsten des Wassers durch eine Alaun- oder Eisensalzlösung zieht und trocknet, wodurch sich fettsaure Tonerde oder fettsaures Eisen in und auf der Gewebefaser niederschlägt. Der Niederschlag wird durch Abstreifwalzen von einem Überschuß an Salzlösung befreit und durch Kalander in das Gewebe fest eingepreßt.

Bei einer andern Art Putztücher wird Putzpulver durch ein Klebmittel oder öliges Bindemittel in den Poren des Gewebes festgehalten, oder es wird durch Tränken der Putztücher mit Kaliwasserglas unter Nachspülen mit einer verdünnten Säure in der Gewebefaser Kieselsäure ausgefällt (*Seifensieder-Ztg.* **1910**, 1145; **1911**, 260; **1912**, 1365; **1916**, 595; Techn. Rdsch. **1910**, 321, 411). Das D. R. G. M. 604 724 schützt einen durch Zusammenrollen von imprägniertem Metallputztuch hergestellten Putz- und Polierstift.

Die weiter noch im Handel anzutreffenden Putzplatten dienen lediglich zum Reinigen von Eßbestecken und Schmuckgegenständen. Sie bestehen aus reinem

Aluminium (Excelsiorplatte), einer Legierung von Zink und Silber (*D. R. P.* 271 548) oder aus Zinkblech und werden vor Gebrauch in eine heiße Soda- oder Natriumbicarbonatlösung gelegt. Sobald die zu reinigenden Metallgegenstände ebenfalls in das Gefäß getaucht werden, entsteht ein galvanisches Element. Während die fettigen Verunreinigungen auf dem als Elektrode dienenden Besteck od. dgl. durch den sodahaltigen Elektrolyten gelöst werden, wirkt der frei werdende Wasserstoff reduzierend auf den aus Oxyden und Sulfiden bestehenden Beschlag.

Außer den bereits angeführten sind noch nachstehende Patente aus neuerer Zeit auf die Herstellung von Putz- und Poliermitteln fur Metalle zu erwähnen: *D. R. P.* 229 742 (mit Kohlenstoffhaltigen Substanzen unter Luftabschluß erhitztes Putzpulver), *D. R. P.* 230 757 (Zinkoxyd), *D. R. P.* 233 624 (ausgeglühte Papierasche), *D. R. P.* 259 985 (Putzpulver mit Saponinzusatz), *D. R. P.* 279 690 (Rhodansalze), *D. R. P* 294 804 (Putzsteine aus Natriumbisulfat, Schwefelsäure und Kieselgur), *D. R P.* 297 268 (Zellstoffextrakt als Zusatz für Putzmittel in Salben- und flüssiger Form), *D. R. P.* 371 293 (Alkalisalz der Tetrahydronaphthalinsulfosäuren), *D. R. P.* 386 058 (Milchsäure), *D. R. P.* 393 161 (mit Wasser aufzuschlämmendes Putzpulver mit einem die Löslichkeit des zuzusetzenden Emulgierungsmittels befördernden Zusatz, z. B. Methylhexalin), *D. R. P.* 393 275 und 395 224 (huminsaures oder ligninsaures Alkali), *D. R. P.* 393 276 (Ammoniumsalze), *D. R. P.* 393 946 (Gemisch von Wachs, Ollack und Kollodium mit Kieselkreide), *D. R. P.* 399 359 (Verseifungsprodukt reiner Sulfosäuren aus Mineralölen und Naphthadestillaten mit kohlensauren Alkalien oder Ammoniak), *D. R. P.* 402 174 (wässerige Aufschwemmung einer Kieselkreide-Ölsäure-Mischung), *Dan. P.* 16552 (Seife und Mineralöl enthaltender Putzstein), *Dän. P.* 28644 (Zwiebelsaft), *E. P.* 21181 [1912] (Seife, Ammoniumcarbonat und Kreide), *E. P.* 27119 [1912] (Alkalithiosulfat, Natriumchlorid, Natriumcarbonat), *A. P.* 190 126 [1916] (Buchenholzasche, Ochsengalle, Calciumoxalat), *Schweiz. P.* 135 657 (Melasse, Natriumcarbonat und Seifenpulver).

Literatur: O LANGE, Chemisch-technische Vorschriften. Leipzig 1916. – SIDDON, Ratgeber in der Kunst des Schleifens, Polierens und Färbens. Weimar 1897. – V. WAHLBURG, Die Schleif-, Polier- und Putzmittel für Metalle aller Art. 3. Aufl. 1913, Wien und Leipzig. – *Farben Ztg.* **1913**, 77 ff., 1394 ff. – *Seifensieder-Ztg.* **1910**, 359, 383, 929, 1072, 1145, 1210, 1290; **1911**, 32, 726, 1011; **1912**, 250, 1260; **1913**, 18, 52, 77, 252; **1914**, 116 123, 675, 781, 786, 1093, 1113, 1116, 1158; **1916**, 519, 539, 577, 614, 636, 865; **1927**, 175. – Ph. Zentralblatt **1911**, 1419. – Ch. tech. Ind. **1916**, 13; **1917**, 2. – Techn. Rdsch. **1910**, 114, 516; **1911**, 733. – *Dinglers polytechn. Journ.* **129**, 239; **132**, 275; **158**, 159; Chemikalien-Markt **1922**, 231.

C. Lüdecke.

Metallüberzüge umfassen die Verfahren, bei denen ein Metall mit einem anderen überzogen wird. Soweit dies mittels des elektrischen Stromes erfolgt, sind die Verfahren unter Galvanotechnik (Bd. V, 476) abgehandelt. Durch den Überzug wird stets entweder eine Verschönerung und Wertsteigerung des Gegenstandes bezweckt oder ein Schutz des zu überziehenden Metalles vor zerstörenden Einflüssen, oder beide Zwecke sind in einem vereint. Die Verfahren, Metallüberzüge herzustellen, sind zahlreich und haben in der Metallindustrie eine nicht zu unterschätzende Bedeutung. Gerade in der Gegenwart, wo weite Kreise der Wissenschaft und Industrie aller Welt bemüht sind, die vorhandenen Werkstoffe zu strecken und vor zerstörenden Einflüssen zu bewahren, spielen die meist schützenden Metallüberzüge eine ganz besonders große Rolle. Bei der Auswahl der als Schutzüberzüge in Betracht kommenden Metalle sollte ihre Stellung in der Spannungsreihe maßgebend sein; denn ein dem zu schützenden Metall in der Spannungsreihe vorangehendes Metall, also ein unedleres, vermag besonders wirksamen Schutz zu gewähren. Für Eisen käme Zink und Cadmium in Frage. Bei Bildung eines galvanischen Elementes zwischen Eisen und Zink bzw. Cadmium ist Zink bzw. Cadmium Lösungselektrode und Eisen Abscheidungselektrode. Wählt man als Überzugsmetall ein solches, das edler ist als das zu schützende Metall, so kann bei Undichtigkeit des Überzugs und Hinzutreten von Feuchtigkeit ein galvanisches Element entstehen, bei dem das zu schützende Metall Lösungselektrode wird und oxydiert. Wenn man trotzdem im größten Maßstabe edlere Metalle als Überzug verwendet, so hat das seinen Grund darin, daß gerade die edleren Metalle besondere Eigenschaften besitzen, die ihre Verwendung begünstigen. So beim Zinn die Ungiftigkeit seiner Salze bis zu einer gewissen Konzentration, beim Nickel und Chrom ihre Hitzebeständigkeit und Polierfähigkeit. Man muß aber bei der Anwendung solcher Metalle auf einen besonders dichten, porenfreien Überzug achten, der das Entstehen galvanischer Ströme verhindert.

Außer den rein metallischen Überzügen sind in neuerer Zeit Überzüge von Metalloxyden und -salzen für Oberflächenschutz in Anwendung gekommen, die

infolge der Bedeutung, die sie gewonnen haben, in dem folgenden Kapitel ebenfalls behandelt werden.

Bei allen Überzugsverfahren gilt als Vorbedingung für eine innige Verbindung zwischen Grundmetall und Überzug, daß die Oberfläche des zu überziehenden Metalles frei von Oxyden und sonstigen Verunreinigungen ist. Bei einem großen Teil der Überzugsverfahren legt sich das Überzugsmetall nicht nur als Schicht auf das Grundmetall, sondern es bildet sich eine dünne Legierungsschicht dieser beiden Metalle an ihren Berührungsflächen (L. MEYER, *Stahl u. Eisen* **1928**, II, 960). Es ist klar, daß an den Stellen, an denen das Metall nicht frei liegt, eine solche Legierung nicht entstehen kann und daß dadurch sich an diesen Stellen überhaupt kein Überzug bildet oder daß er mindestens dort schlecht haftet. Wie wir im folgenden erkennen werden, erfordern aber auch die Verfahren, bei denen eine Legierungsbildung nicht eintritt, eine metallisch reine Oberfläche. Die gebräuchlichsten Mittel zur Erzielung reiner Metallflächen sind die Beizen, d. h. meist wässerige Lösungen von Mineralsäuren, und das Sandstrahlgebläse.

Infolge der Wichtigkeit des Beizprozesses für die Überzugsverfahren sind die Vorgänge beim Beizen Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. So gibt BABLIK (*Stahl u. Eisen* **1926**, 218) eine Zusammenfassung seiner Untersuchung über das Beizen von Eisen. Der Beizvorgang setzt sich demnach aus zwei Teilreaktionen zusammen, nämlich aus der rein chemischen Auflösung des Eisenoxyduls durch die Säure und dem Absprengen der Zunderschicht durch die Wasserstoffentwicklung von der Eisenunterlage. Beim Beizen mit Salzsäure überwiegt der erste Vorgang gegenüber dem zweiten, beim Beizen mit Schwefelsäure ist hingegen der zweite wirksamer. Diese chemischen Reaktionen sind von einer elektrochemischen überlagert, indem sich zwischen Eisen, Salzsäure, Eisenoxyduloxyd eine galvanische Kette ausbildet, deren Spannung bei 5%iger Salzsäure 0,850 *V*, bei 5%iger Schwefelsäure zu Beginn 0,699 *V* und schließlich 0,805 *V* beträgt, wobei Eisenoxyduloxyd Anode, Eisen Kathode ist. Die Beizgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur des Beizbades und der Säurekonzentration, u. zw. so, daß bei Salzsäure dieser Wert dauernd steigt, während bei Schwefelsäure die Beizgeschwindigkeit bis zu einem Gehalt von 25% steigt, um von da ab wieder zu sinken. In kalten Bädern ist die Beizgeschwindigkeit bei Schwefelsäure sehr gering, weshalb diese Beize nur in erwärmtem Zustande praktisch brauchbar ist. Die Arbeit von BABLIK gibt über den quantitativen Verlauf des Beizprozesses genügend Aufschluß; sie sagt außerdem noch, daß beim Beizen in Schwefelsäure der Rückstand an löslichen Salzen auf den Blechen, selbst nach dem Abspülen, erheblich größer ist als der beim Beizen mit Salzsäure. Dies erscheint verständlich, da Ferrosulfat schwerer löslich ist als Ferrochlorid. Für das nachfolgende Überziehen mit Metallen ist dieser Rückstand auf den gebeizten Waren aber nicht ohne Einfluß, da die Metallannahme durch den Rückstand behindert wird. (Vgl. auch SCHLÖTTER, Korrosion und Metallschutz **1928**, 74 ff., sowie Eisenbeizung, Bd. **IV**, 302).

1. Aufschmelzverfahren.

Verzinnung. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zinns, wie niedriger *Schmelzp.*, Glanz, Weichheit, eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende und andere Einflüsse, kennzeichnen dieses Metall als besonders günstig für seine Verwendung als Überzugsmetall. Verzinnt werden in der Hauptsache Eisen, Kupfer und Kupferlegierungen. Die Verzinnung des Eisens erfolgt im besonderen aus Gründen des Korrosionsschutzes, die des Kupfers und seiner Legierungen, um Geräte aus diesen Metallen für Koch- und ähnliche Zwecke nutzbar zu machen. Jeder Verzinnung geht, wie schon erwähnt, ein sorgfältiger Reinigungsprozeß voraus, der meist durch Beizen in 10%iger Salzsäure oder durch Sandstrahlgebläse vorgenommen wird. Nur in besonderen Fällen wird man noch zu dem umständlichen Blankscheuern der Eisenoberfläche zurückgreifen.

Das Aufbringen des Zinns auf die gereinigte Metalloberfläche kann einmal durch Aufstreuen von pulverisiertem Zinn auf die über den *Schmelzp.* des Zinns erwärmte Metalloberfläche geschehen oder durch Aufgießen von geschmolzenem Zinn auf die ebenfalls erwärmte Metallfläche. In beiden Fällen muß das geschmolzene Zinn mittels Wergballen auf der ganzen Fläche gut verteilt werden. Dies erfordert naturgemäß ein gewisses Geschick, wenn man einen gleichmäßigen, dichten Überzug erzielen will. Da beim Erhitzen, das vor dem Aufbringen des Zinns vorgenommen werden muß, das Metall anläuft, d. h. sich wieder mit einer dünnen Oxydhaut bedeckt, muß man entsprechende Agenzien anwenden, die dieses Oxyd auflösen.

Dies erfolgt durch Aufstreuen von Ammonchlorid oder Zinkammonchlorid. Auch schmelzendes Kolophonium schützt die Metallfläche vor dem Oxydieren. Wichtiger als diese sog. Wischverfahren ist die Tauchverzinnung. Hierbei werden die Bleche oder Gegenstände in ein Bad aus geschmolzenem Zinn getaucht und das überschüssige Zinn durch Schleudern oder andere Verfahren entfernt. Diese Art der Verzinnung, besonders fertiger Gegenstände, wie Siebe, Kannen, Eimer und Behälter für die Lebensmittelindustrie, ist heute ein wichtiger Zweig der metallverarbeitenden Industrie.

Besondere Bedeutung hat die Verzinnung von Eisenblech, die sog. Weißblech-Fabrikation, die sich eine eigene Industrie geschaffen hat, da das Weißblech infolge seiner äußeren und inneren Eigenschaften ein begehrter Handelsartikel ist. Zu einer normalen Verzinnungsanlage für fertige und halbfertige Gegenstände gehören eine Beizanlage und die Verzinnungskessel. Die zu verzinnenden Teile werden zuerst nach bekannten Verfahren von anhaftendem Fett befreit und dann metallisch rein gebeizt. Vor dem Einbringen in das geschmolzene Zinn legt man die Teile in sog. Lötwasser, das hauptsächlich aus einer 30—40%igen Chlorzinklösung besteht. Wie beim Lötprozeß begünstigt auch hier das Chlorzink das Haften des Zinns auf dem zu überziehenden Metall. Nach diesen vorbereitenden Operationen wird das Werkstück in den eigentlichen Zinnkessel gebracht. Für viele Zwecke genügt ein einmaliges Eintauchen in das Zinnbad. Da, wo eine besonders gute und dichte Oberfläche verlangt wird, wiederholt man den Tauchvorgang noch ein- bis zweimal und bringt die Teile zum Schluß in einen Palmfett enthaltenden Kessel, wodurch die Gleichmäßigkeit des Zinnüberzuges verbessert wird. Für die Massenfabrikation sind Verzinnungsmaschinen auf dem Markt, die die Verzinnung von Kleineisenteilen, Schrauben, Drahtstiften sowie von Gehäusekästen, Kasserollen und auch schweren Teilen ermöglichen, die sonst von Hand schwer zu verzinnen sind. Auch Besteckverzinnereien bedienen sich vorteilhaft dieser Maschinen. Eine dieser Maschinen zeigt Abb. 214. Die Maschine wird über dem Zinnkessel angebracht. Die senkrecht zur Badoberfläche stehende Arbeitswelle trägt am unteren Ende den Halter für das Verzinnungsgut und ist durch Hebelübertragung in vertikaler Richtung beweglich. Durch Hebeldruck wird das Verzinnungsgut eingetaucht, nach dem Herausheben wird die Welle und damit das verzinnte Teil in Umdrehung versetzt. Die rotierende Bewegung bewirkt, daß alles überflüssige Zinn restlos vom Verzinnungsgut abgeschleudert wird und der Gegenstand eine glatte, glänzende Oberfläche erhält.

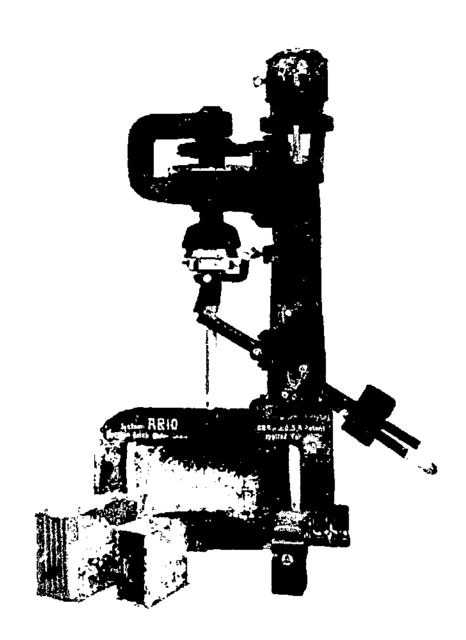


Abb. 214. Verzinnungs-Zentrifugalmaschine „Ario" von ARTHUR REICH, Halle a. d. Saale.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Art der Kesselanlage, bei der auf scharfe Reguliermöglichkeit der Temperatur größter Wert gelegt werden muß, da das Zinnbad am besten bei 270—290° arbeitet. Bei höherer Temperatur tritt stärkeres Ablaufen der Zinnschicht ein; eine dünne ungleichmäßige Schicht ist die Folge. Bei niederer Temperatur ist der Überzug ebenfalls nicht einwandfrei. Am besten eignen sich zum Verzinnen Kessel mit elektrischer Beheizung, die durch Einbau von Thermo-Regulatoren eine stets gleichbleibende Temperatur automatisch einhalten können. Aber auch gasbeheizte Kessel baut man mit weitgehender Regulier-

möglichkeit. Auf jeden Fall ist ein Thermometer, das die Temperatur des Zinnbades anzeigt, unbedingt erforderlich. Das geschmolzene Zinn würde sich beim Arbeiten bei zu hoher Temperatur sehr bald mit einer Zinnoxydschicht bedecken, da bei der Arbeitstemperatur die Oxydation des Zinns an der Luft schon recht lebhaft ist. Man deckt daher die Oberfläche des geschmolzenen Zinns mit Gemischen aus Chlorzink und Kochsalz ab, die die Oxydation verhindern und den glatten Verzinnungsvorgang fördern. Von Spezialfirmen werden besondere Produkte für diese Zwecke hergestellt, die meist aber im Prinzip die obengenannten Stoffe enthalten. Auch Kolophonium und Talg findet man noch als Abdeckmassen. Um Verunreinigungen des Zinns aus dem Bade zu entfernen, rührt man das geschmolzene Metall mit frischem Holz durch. Die hohen Temperaturen bewirken durch Zersetzung des Holzes eine Gasentwicklung. Die aufsteigenden Gasblasen reißen die Verunreinigungen nach oben, wo sie abgeschöpft werden können.

Weißblechfabrikation. Von einem guten Weißblech wird gefordert, daß es gleichmäßig mit Zinn überzogen ist; das Zinn soll gut haften und eine gleichmäßige Oberfläche besitzen. Ferner wird verlangt, daß es nicht zu hart und spröde ist, damit man es ohne Schaden biegen, falzen oder ziehen kann. Die für die Weißblechfabrikation bestimmten Bleche müssen daher einer Vorbehandlung unterzogen werden, von deren Sorgfalt die Qualität der fertigen Bleche abhängig ist. Besondere Glühprozesse geben dem Blech die nötige Weichheit, während durch Walzen die glatte Oberfläche erzielt wird. Man arbeitete früher nach dem sog. englischen oder nach dem deutschen Verfahren. Diese schon etwas veralteten Verfahren sind heute durch maschinelle ersetzt worden. Die nachfolgende Beschreibung des englischen Verfahrens sei aus prinzipiellen Gründen angeführt.

Nach dem englischen Verfahren wird das Blech zuerst in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure, 16–20 Tl. Wasser) behandelt. Es wird gleichzeitig um die Wirkung der Säure zu unterstützen, stark mit Sand gescheuert. Durch wiederholtes Walzen und Ausstrecken sind die Bleche sehr hart und brüchig geworden und würden, wenn man sie ohne weiteres verzinnen wollte, sich später nicht in die gewünschten vielfachen Formen hämmern lassen. Sie müssen deshalb nach dem Beizen ausgeglüht werden, was in einem gußeisernen Kasten geschieht. Man füllt ihn mit ungefähr 500 Blechen, verschließt ihn mit einem luftdicht verkitteten Deckel und erhitzt 12^h bei Kirschrotglut. Bei richtiger Wärmezuleitung dürfen die Bleche weder zusammengeschweißt sein, noch dürfen sie eine zu geringe Hitze aufgenommen haben. Wenn die Luft Zutritt gefunden hat, sind sie teilweise verbrannt. Die richtig geglühten Bleche haben eine braunblaue Farbe durch einen dünnen Oxydüberzug. Sie werden darauf 3mal durch kalte, nahe zusammengebrachte Walzen geführt, so daß sie einem starken Druck ausgesetzt werden, der aber nicht hinreicht, sie weiter auszuwalzen. Die Bleche erhalten dadurch ein glattes und glänzendes Aussehen, werden aber dadurch auch wieder etwas gehärtet, so daß ein zweites Ausglühen erforderlich ist, welches während $5-6^h$ bei einer nicht so hohen Temperatur wie zuvor ausgeführt wird. Die Bleche kommen dann in die sog. Kleienbeize, eine Beize, welche gewonnen wird, wenn man Kleie in Wasser verteilt und während 9–10 Tagen sich selbst überläßt. Sie enthält eine geringe Menge von Milchsäure und flüchtigen organischen Säuren. Dieser Kleienbeize folgt ein nochmaliges Abbeizen in lauwarmer verdünnter Schwefelsäure unter Zuhilfenahme von Sand als Abscheuerungsmittel. Vielfach werden die Bleche, um eine Oxydation zu verhindern, auch zwischen Kohlenstaub erhitzt. Die zum nachfolgenden Verzinnen dienende Anlage besteht aus 6 nebeneinander stehenden 4eckigen Kesseln, von denen jeder ein besonderes Feuer erhält. Der erste Kessel enthält geschmolzenen Talg, in dem die Bleche so lange verweilen, bis alle daran haftende Feuchtigkeit verdampft ist und sie mit einer gleichmäßigen Fettschicht bedeckt sind. Von hier kommen die Bleche in den zweiten Kessel, in dem sich geschmolzenes Zinn befindet, das durch eine Fettschicht vor der Oxydation durch atmosphärischen Sauerstoff geschützt ist. Sie weilen in diesem Kessel $1^1/_2-2^h$. Sehr wesentlich ist die Temperatur des geschmolzenen Zinns. Bei zu hoher Temperatur bildet sich eine zu dünne Verzinnung, bei zu niedriger haftet das Zinn nicht an dem Eisen. Durch das erste Eintauchen wird nur eine unvollständige Verbindung des Zinns mit dem Eisen erwirkt, und die Oberfläche wird nicht ganz gleichmäßig bedeckt. Die Bleche kommen deshalb von dem zweiten in den dritten Kessel, der in 2 Abteilungen geteilt ist. In der ersten Abteilung befindet sich wieder geschmolzenes Zinn, und die Bleche verweilen so lange in ihr, bis der Überzug überall gleichmäßig erscheint. Sie werden dann herausgenommen und auf der zwischen dem dritten und vierten Kessel befindlichen Platte mit einem Bündel fettigen Hanfes behandelt, um überschüssiges Zinn zu entfernen. Die Bleche gelangen alsdann in die zweite Abteilung des dritten Kessels, in der sich das reinste Zinn befindet und alle durch das Abreiben hervorgebrachten Unebenheiten wieder ausgeglichen werden. Sobald dies geschehen ist, kommen die Bleche sofort in den vierten Kessel, der mit geschmolzenem Talg oder mit Palmöl oder einem Gemisch von beiden gefüllt ist. Wichtig ist, daß dieser Kessel immer auf der richtigen Temperatur erhalten wird; denn dadurch wird bewirkt, daß einesteils das nicht mit dem Eisen verbundene überschüssige

Metall abfließen kann und andererseits die Zinn-Eisen-Legierung nicht rascher erkaltet als das darunterliegende Eisen. Die Arbeit in diesem Kessel erfordert viel Aufmerksamkeit. Nach etwa 10′ langem Verweilen kommen die Bleche dann in den fünften Kessel, der ebenfalls geschmolzenen Talg enthält, aber eine weit niedrigere Temperatur als der vorhergehende besitzt und vorzugsweise die Abkühlung allmählich vorbereiten soll. Im sechsten Kessel befindet sich wieder geschmolzenes Zinn, welches aber nur so weit erhitzt ist, daß der gewöhnlich am unteren Rande des Bleches sich vorfindende kleine Zinnwulst abschmilzt. Durch eine kleine, mit einem Stock vollführte Erschütterung wird das vollkommene Abtropfen des Zinns vom Blech bewerkstelligt.

Die Mechanisierung der Weißblechfabrikation ist in modernen Fabriken weitgehend durchgeführt, um die teure, unrationelle Handarbeit durch Maschinenarbeit zu ersetzen. Man hat Beizmaschinen eingeführt, die das Einsetzen und Ausheben der Eisenbleche besorgen, die Bleche in der Beize bewegen, um so den Beizvorgang zu beschleunigen; insbesondere aber ist eine größere Anzahl von Konstruktionen bekannt, die das Durchführen der Bleche durch die Zinnbehälter auf maschinellem Wege mittels Walzenführung ermöglichen. Aus der Vielheit der Konstruktionen sei der ABERCARN-Herd erwähnt. Dieser ist ein horizontaler Doppelherd, der 2 Kessel enthält, um die Vorteile getrennter Feuerung und verschiedener Temperaturregelung nutzbar zu machen. Der Vorderteil des Herdes muß möglichst heiß gehalten werden, um eine innige Verbindung des Zinns mit dem Blech zu erreichen. Da aber ein heißes Zinnbad matte Überzüge liefert, muß der zweite Kessel kühler gehalten werden, um einen schönen Hochglanz zu erzielen. Die durch den mit Chlorzink gefüllten Flußkasten (Abb. 215) in den ersten Kessel eingeführte Tafel wird von den Walzen erfaßt, aus dem Bade herausgedrückt und durch besondere Führungen dem zweiten Kessel zugeleitet, den sie durch einen aus 6 Walzen bestehenden Apparat verläßt. Das Material wandert hierbei durch einen Fettkessel und wird dann der Poliermaschine zugeführt, die dem Überzug den Hochglanz gibt. Die Maschinen werden mit 1—4facher Führung gebaut, d. h. man kann 1—4 Bleche nebeneinander durch die Maschine schicken. Die Leistung beträgt bei einfacher Führung in 9^h 850—900 Tafeln, bei mehrfacher Führung erhöht sich die Leistung entsprechend. Die Zinnauflage beträgt gewöhnlich 1,5—2%, bei Blechen für die Konservenindustrie 4% und mehr.

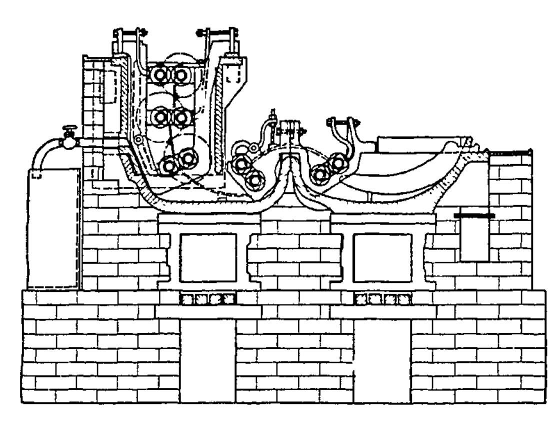


Abb. 215 ABERCARNsche kontinuierliche Tafelblechverzinnungsmaschine von ARTHUR REICH, Halle a. d. Saale.

Wegen des Graphitgehalts gelingt eine gute Verzinnung des Gußeisens weniger leicht als bei Schmiedeeisen, bei weißem Eisen leichter als bei grauem. Man entkohlt deshalb die Gegenstände zweckmäßig zuvor auf der Oberfläche durch 4—6stündiges starkes Rotglühen (Adoucieren) in sauerstoffabgebenden Substanzen, wie Eisenoxyd oder Braunstein, indem man sie hierin einbettet und in dicht verschließbaren, tönernen Kapseln in einen Flammofen bringt; dann wird mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure von 8—10° *Bé* gebeizt, mit Sand abgescheuert und abermals gebeizt. Nach OTTO soll die oberflächliche Entkohlung durch Glühen der mit einem Brei von Ton und Eisenoxyd überstrichenen Gefäße bewerkstelligt werden. Zur Umgehung des erwähnten Adoucierens kann man, um die Verzinnung zu ermöglichen, den Gegenstand auch zuvor galvanisch vereisenen oder nach Angabe von WOLF, NETTER & JAKOBY, Berlin (*D. R. P.* 70731), die Gegenstände mit einer Eisennickel- bzw. Eisenkobaltschicht galvanisch überziehen. Um Gußeisen zum Verzinnen geeignet zu machen, schmelzen GEBRÜDER GLOCKNER, Eisenhüttenwerk in Tschirndorf bei Halbau (*D. R. P.* 33 629), dieses vorher mit $1^1/_2$ % Zinn oder etwa 10 % Stahl zusammen.

Nicht selten wird auch ein Verzinnen von Zink und von Blei angestrebt. Zink wird in der Weise verzinnt, daß man es mit Salz- oder Schwefelsäure beizt, dann in mit Talg bedecktes geschmolzenes Zinn taucht und nach dem Erkalten mit Werg und Kleie abreibt, unter Einhaltung von Temperaturen, die das Zinn noch geschmolzen erhalten, während das Zink nicht angegriffen werden darf. Gut ist es hierbei, wenn die Zinkgegenstände vorher auf die Temperatur des geschmolzenen Zinns vorgewärmt werden. Die Verzinnung von Blei nimmt man gerne an Bleirohren vor, u. zw. derart, daß man sie nach dem Erhitzen auf eine mit geschmolzenem Zinn getränkte, mit Kolophoniumpulver versehene Unterlage legt. Mit dieser (Werg) wird nun die Außen- und Innenfläche abgerieben. Man bekommt aber auf diese Weise eine Verzinnung, die nur bescheidenen Ansprüchen genügt. Zur Gewinnung einer stärkeren Verzinnung stellt man die so verzinnten Rohre in eine etwas größere Gußform, umgibt diese mit einem eisernen, nicht ganz anschließenden Kern und füllt die Zwischenräume mit flüssigem Zinn aus, worauf die Röhren auch gezogen werden können. HAMON gießt in eine Form mit dickerem Kern einen Bleizylinder, ersetzt nach dem Erstarren des Bleies den durch hydraulischen Druck herausgetriebenen Kern durch einen dünneren und gießt den Zwischenraum zwischen Kern und Bleizylinder mit Zinn aus, worauf das Rohr noch weiter ausgezogen wird. Bleiplatten werden in ähnlicher Weise verzinnt.

Bezüglich der Reinheit, besonders des Bleigehalts des zum Verzinnen von Eß-, Trink-, Kochgeschirr u. s. w. verwendeten Zinns sei ausdrücklich auf die erlassenen Vorschriften hingewiesen.

Verzinken. Das Verzinken von Metallen, insbesondere von Eisen, wird in der neueren Zeit in größtem Umfange vorgenommen. Das Zink ist zwar für sich allein ein Metall, welches unter dem Einfluß der Atmosphärilien ziemlich leicht in Zinkhydroxydcarbonat übergeht, aber doch nur in sehr geringem Grade, so daß verzinkte Eisenbleche schon lange Zeit als Dachdeckmaterial und zur Herstellung der verschiedensten Geräte angewendet werden. Besonders aber hat sich das Zink in ausgezeichneter Weise zum Überziehen von Eisen bewährt, weil es hierdurch das Eisen vor dem Rosten schützt. Das Zink ist ein stark elektropositives Metall. Bringt man es mit Eisen zusammen, so entsteht ein galvanisches Element, und das darunterliegende Eisen wird so lange vor Rost geschützt, als noch metallisches Zink da ist. Man nennt infolge dieser Erscheinung das verzinkte Eisen auch galvanisiertes Eisen. Wenn verzinktes Eisen auch an einer Stelle von Zink entblößt ist, so wird doch, wenn ein Angriff erfolgt, immer nur Zink weggenommen, solange dieses noch vorhanden ist. Es ist deshalb für besondere Zwecke zur Konservierung des Eisens nicht absolut notwendig, seine ganze Oberfläche mit Zink zu bedecken. An Haltbarkeit ist das verzinkte Eisen dem verzinnten wesentlich überlegen; denn verzinntes Eisen oxydiert an den Stellen, welche nicht von Zinn bedeckt sind, u. zw. so stark, daß Rostlöcher entstehen können. Während das Eisen in Verbindung mit Zink elektronegativ wird, wird es in Verbindung mit Zinn elektropositiv und erlangt infolgedessen eine viel größere Geneigtheit, sich mit den Atmosphärilien zu verbinden, als für sich allein. In bezug auf Schönheit steht das verzinkte Eisen freilich dem verzinnten nach, indem es die unscheinbare graue Farbe des Zinks zeigt, während verzinntes Eisen die schöne weiße Farbe des Zinns und den hohen Glanz dieses Metalls besitzt. In den Fällen aber, in welchen es mehr auf Dauerhaftigkeit als auf schönes Aussehen ankommt, ist das verzinkte Eisen entschieden dem verzinnten vorzuziehen. Seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts hat man angefangen, das Verzinken auch in großem Maßstabe durchzuführen, und gegenwärtig werden Eisengegenstände, welche besonders für Bauzwecke dienen, viel häufiger dem Verzinken als dem kostspieligeren und weniger zweckmäßigen Verzinnen unterworfen. Ganz besonders wichtig ist die Verzinkung zur Verwendung von Gegenständen, welche in Ställen oder im Freien benutzt werden.

Zum Beizen verwendet man 5%ige Salzsäure oder Schwefelsäure. Zweckmäßig setzt man dieser Lösung noch Ammoniumchlorid oder Zinkchlorid oder beides zusammen zu. Dem Beizen folgt eine energische Spülung mit Wasser, verbunden mit einer mechanischen Scheuerung mit Sand. Das zur Verzinkung verwendete Zink wird in Pfannen aus Schmiedeeisen, deren Dimension den Ausmaßen der zu verzinkenden Gegenstände entsprechend gewählt werden muß, eingeschmolzen.

Infolge der Eigenschaft des Zinks, bei seiner Schmelztemperatur an der Luft lebhaft Zinkoxyd zu bilden, ist es erforderlich, die Zinkschmelze, ähnlich wie die Zinnschmelze, mit einer Schutzdecke zu versehen, die die Oxydation wenigstens größtenteils verhindert. Die Schutzdecken bestehen häufig aus Salmiak oder nach *D. R. P.* 67927 aus 15 Tl. Salmiak und 1 Tl. Zinkchlorid. Auch geschmolzenes Aluminium wurde vorgeschlagen (*D. R. P.* 70726). Die Wahl einer guten Deckschicht ist von maßgebender Bedeutung für eine gute und wirtschaftliche Verzinkung, da der Abfall an Zinkasche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gefährden kann. Es ist ferner zu beachten, daß Eisen und Zink eine Hartzink genannte Legierung bilden, die etwa 90—98% Zink, Rest Eisen, enthält. Hartzink ist für die Verzinkung wertlos, da es außerordentlich spröde ist, und kann nur als Abfall verkauft werden. Da für die Zinkschmelzen eiserne Wannen Verwendung finden, läßt sich die Hartzinkbildung nicht vermeiden. Die Schmelzwannen überziehen sich sehr bald mit einer Kruste von Hartzink, die einen bedingten Schutz bildet. Aber auch die Ware selbst, es handelt sich ja fast ausschließlich um Teile aus Eisen, bildet ständig Hartzink, das sich am Boden der Wanne sammelt und häufig entfernt werden muß. Der gleichmäßigen Beheizung der Zinkschmelze muß besondere Beobachtung geschenkt werden, da örtliche Überhitzungen die Hartzinkbildung sehr fördern und die Wände der Wannen an diesen Stellen leicht völlig aufgelöst werden. Die Temperatur der Schmelze soll bei 440—460° liegen. Auch hier ist, wie bei der Verzinnung, Überwachung mit Pyrometer unbedingt erforderlich. Bei zu hoher Temperatur tritt auf den zu verzinkenden Teilen selbst starke Hartzinkbildung auf, die sie hart und spröde macht. Bleche lassen sich dann weder walzen noch ziehen. Die Hartzinkbildung auf dem Wannenboden kann man dadurch vermeiden, daß man den Boden mit geschmolzenem Blei bedeckt (Blei ist spezifisch schwerer als Zink). Blei legiert sich mit Eisen nur wenig, so daß die hierdurch entstehenden Verluste nicht ins Gewicht fallen.

Die Gegenstände werden mittels einer Zange in das geschmolzene Zink eingetaucht, während weniger Sekunden in ihm belassen und sofort in einen neben der Verzinkungswanne befindlichen Behälter mit Wasser geworfen, in dem sie bis zur völligen Erkaltung verbleiben. Besser ist es, nicht kaltes Wasser zu verwenden, sondern heißes, und die Abkühlung langsam vorzunehmen. Noch zweckmäßiger ist die Verwendung geschmolzener Fette (wie Talg) oder Öle, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind (wie Tran) und gleichfalls vorgewärmt sein konnen, um eine möglichst langsame Abkühlung zu bewerkstelligen. Die erkalteten Gegenstände werden mit Kleie oder Sägemehl abgebürstet, wobei man auch Sorge tragen kann, daß diese sich in einem vorgewärmten Zustande befinden. Um verzinkte eiserne Gegenstände zu erhalten, welche eine noch größere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Atmosphärilien besitzen als solche, welche nur mit Handelszink überzogen sind, wendet man sowohl eine Blei-Zink-Legierung als auch eine Blei-Zinn-Zink-Legierung an. Eine Legierung, welche z. B. sehr widerstandsfähige und dabei geschmeidig bleibende Verzinkungen liefert, besteht aus 10 Tl. Zink, 7 Tl. Zinn und 3 Tl. Blei. Eisendraht wird verzinkt — besonders zur Herstellung von Telegraphendrähten —, indem man die in Rollenform befindlichen Drähte zuerst mit verdunnter Schwefelsäure beizt und sie darauf in das geschmolzene Zink einbringt. Man bewegt die Rollen nach dem Ausheben einige Male sehr kräftig, um das überschüssige Zink abzuschleudern, und kühlt mit Wasser ab. Doch bekommt

man auf diese Weise keinen Draht von besonders schönem Aussehen. Man verbessert es dadurch, daß man den Draht nach dem Verzinken durch ein Zieheisen von derselben Nummer laufen läßt, durch welches er vor dem Galvanisieren gegangen ist. Der Zinküberzug wird hierdurch fest an das Eisen gepreßt. Es ist aber von Wichtigkeit, den Draht — bevor er das Zieheisen passiert — auf etwa 120° zu erwärmen, weil andernfalls der Zinküberzug rissig wird. Kleinere Eisengegenstände werden zunächst blankgescheuert und gebeizt und dann in geschmolzenes Zink gebracht, indem sie 2—3′ verweilen. Alsdann kommen sie in einen Flammofen, in dem sie mit Kohlenpulver bedeckt und erhitzt werden. Der Zinküberschuß schmilzt hierbei ab und sammelt sich in einer angebrachten vertieften Stelle. Die Gegenstände werden dann mit Ringen nach dem höher gelegenen Teil des Herdes gezogen und so lange durcheinanderbewegt, bis der Zinküberzug erstarrt ist. Man kann das Haftvermögen des Zinks auf kleineren Eisengegenständen dadurch erhöhen, daß man sie vorher in einer Trommel in mit Kupfervitriol getränkten Sägespänen (s. Galvanotechnik, Bd. V, 476) schwach verkupfert und dann erst verzinkt.

Um die Berührungsfläche des Eisens mit dem geschmolzenen Zink möglichst schwach zu machen und dadurch die Bildung einer zu dicken Hartzinkschicht zu vermeiden und gleichzeitig die Berührung der Masse des geschmolzenen Zinks mit dem zur Aufnahme dienenden Schmelzkessel zu hindern, schmilzt G. SEEBERGER, Marktredwitz (*D. R. P.* 13976), das Zink lediglich in 4 *cm* hoher Schicht auf geschmolzenem Blei auf und hängt in die Zinkschicht mit Rändern versehene Tonplatten ein. Es findet also eine Berührung von Eisen mit Zink nur statt, während ersteres die 4 *cm* tiefe Schicht des letzteren durchwandert. Dies genügt, um den Verzinkungsprozeß vollständig durchzuführen. Gleichfalls suchen einer Bildung von Hartzink vorzubeugen die *D. R. P.* 165977, 166671, 168202, 223190 von L. GÜHRS WITWE, Berlin. Bei diesen Verfahren wird auch der Zinküberzug glänzend und gut haftend erhalten. Die Erfinderin gibt an, daß bei der üblichen Verzinkung 25—30% des Zinks als Hartzink unverwendbar bleiben und ebenso 10—15% als Oxyd verlorengehen. Zur Vermeidung dieser Übelstände und zur Erzeugung eines hochglänzenden Zinküberzugs wird als Zusatz eine Legierung von Aluminium und Wismut, bzw. Aluminium und Zinn verwendet. Da bei vorkommenden Überhitzungen Aluminium gerne austritt, so kann vorteilhaft auch Kupfer in Form von Messing zugegeben werden. Man stellt sich zunächst eine Legierung aus 20 Tl. Aluminium, 20 Tl. Zink und 5 Tl. Wismut her. Von dieser wird dem geschmolzenen Zink so viel zugesetzt, daß 0,5% in der Mischung vorhanden sind. Bei Mitverwendung von Kupfer kann man in der Weise verfahren, daß man zu 0,5 *kg* Aluminium 0,25 *kg* Kupfer in Form von Messing gibt, dann 99 *kg* Zink und schließlich 0,25 *kg* Wismut bzw. Zinn einträgt. Gleichfalls glänzende, beinahe silberweiße Verzinkungsflächen ohne die bekannte graue unscheinbare Farbe, welche sonst die Verzinkung aufweist, wollen J. HEIDLER und J. ROSSER, Rothan in Böhmen, erhalten (*D. R. P.* 23277), indem sie dem geschmolzenen Zink einen geringen Antimonzusatz geben. Es kommen 0,005—1% Antimon, im Durchschnitt 0,01%, in Betracht.

Das Verzinkungsverfahren nach SHERARD-COWPER-COWLES folgt später bei der Besprechung der Verfahren durch Erhitzen in Zinkstaub u. s. w. (S. 531).

Zur Verhinderung der sehr gefürchteten Salmiakflecke auf Verzinkungen hat WILH. DREYER, Gotha (*D. R. P.* 253386), eine Vorrichtung zum Heißverzinken von Blechtafeln und ähnlichen Gegenständen angegeben. Der Salmiak befindet sich nicht direkt auf dem geschmolzenen Zink, sondern bewegt sich in einem geteilten aufklappbaren Behälter auf dem Zink und wird lediglich der strahlenden Wärme des Zinkbades ausgesetzt, ohne dabei auch während der Einführung der Stücke mit dem Zink in Berührung zu kommen.

Verbleien. Die Verbleiung wird besonders in der chemischen Industrie infolge der Widerstandsfähigkeit des Bleies gegen Schwefelsäure benutzt. Wegen ihres

beschränkten Anwendungsgebietes hat man sich fast ausschließlich mit der Verbleiung von Eisenblechen beschäftigt. Die besondere Schwierigkeit der Verbleiung liegt darin, daß im Gegensatz zu Zinn und Zink das Blei schwer auf Eisen haftet. Es ist daher nicht möglich, ohne weiteres die Verbleiung analog der Verzinnung auszuführen. Wenn es der technische Verwendungszweck zuläßt, legiert man das Blei mit Zinn (85:15) und kann dann ähnlich den vorher beschriebenen Verzinnungsverfahren arbeiten. Zur Erzielung einer reinen Bleischicht ist eine Vorbehandlung erforderlich, die Gegenstand vieler Patente geworden ist, da die richtige Vorbehandlung ausschlaggebend für einen guten und dauerhaften Bleiüberzug ist. Häufig werden die Gegenstände vorher mit einer dünnen Zwischenschicht von Zinn versehen, um dann auf dieser den Bleiüberzug aufzubringen. So verfährt THORN (*D. R. P.* 5966) folgendermaßen: Er stellt verzinnte Eisen- und Kupferbleche mit dauerhaftem Bleiüberzug her, indem er die gereinigten Bleche u. s. w. mit einem Rande von Sand umgibt und in entsprechender Lage durch irgend eine Feuerung erhitzt, am besten durch eine regulierte Gasfeuerung. Die Erhitzung geschieht bis zum erfolgten Schmelzen der dünnen Zinnschicht, welche das Metall bzw. Metallblech bedeckt, worauf man völlig oxydfreies Blei aufgießt. Zunächst bildet es mit dem in der dünnen Zinnschicht vorhandenen Blei eine Blei-Zinn-Legierung. Hierauf wird es mit einer entsprechend dicken Bleischicht überzogen. Durch Aushämmern und Auswalzen der so verteilten Schicht ist man in der Lage, allen Anforderungen Genüge zu leisten. Es ist aber auch eine Reihe anderer Verfahren vorgeschlagen worden, die die Verzinnung umgehen. So gibt GRAHAM (*D. R. P.* 23718) folgendes Verfahren an:

Die Fläche des zu überziehenden Eisens oder sonstigen Metalls wird vollständig von Oxyd oder anderen Verunreinigungen durch eines der bekannten Verfahren befreit, sodann auf eine glatte Fläche einer Heizkammer gebracht oder in sonstiger geeigneter Weise von der unteren Seite aus erhitzt. Hierauf wird eine stark *konz.* Lösung von Chlorzink, welche säurehaltig oder neutral sein kann, auf die zu verbleiende Fläche gebracht, so daß diese vollständig überdeckt wird, worauf das Eisen auf eine Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Bleies liegt, erhitzt wird. Nunmehr wird auf die zu überziehende Fläche geschmolzenes Blei ausgegossen und die Temperatur so lange gleichmäßig erhalten, bis das Chlorzink aufhört, nach oben zu streben. Es ist auf der Fläche in Form von Schaum sichtbar. Man läßt dann allmählich erkalten, behandelt das verbleite Blech durch Walzendruck oder andere Gegenstände auf entsprechende Weise durch Druckvorrichtungen und kocht zum Schluß mit Wasser aus, um das Chlorzink zu entfernen. Man kann an Stelle einer *konz.* Chlorzinklösung auch festes Chlorzink verwenden.

Um gleichfalls eine vorherige Verzinnung vor dem Aufbringen des Bleies zu vermeiden, wird nach O ELBERLING, Breslau (*D. R. P.* 38897), in der Weise verfahren, daß man die Poren der vorher gebeizten Metallflächen durch starkes Bürsten mit Lötwasser sättigt, die zu verbleiende Oberfläche durch Erwärmen auf 360° bringt, hierauf flüssiges Blei auf diese Fläche in gewünschter Stärke aufträgt und es so lange mit Stahlbürsten einreibt, bis eine innige Verbindung der beiden Metalle an den Berührungsflächen stattgefunden hat. In einer kleinen Abänderung gibt Verfasser an (*D. R. P.* 47284), daß man zur Verstärkung der Verbleiung weiterhin in der Weise verfahren kann, daß man die Gegenstände nochmals mit wässeriger Chlorzinklösung bestreicht, sie 1 ^{h} liegen läßt und dann langsam in geschmolzenes Blei unter Aufbürsten weiterer Bleimengen einbringt.

Für den gleichen Zweck einer innigen Vereinigung des Bleies mit dem Eisen gibt W. G. HORGAN, New York (*D. R. P.* 59116), dem unmittelbar vor der Verbleiung zur Anwendung kommenden Beizbade (Chlorzinkbad) einen Zusatz von Oxalsäure und Natriumsulfit.

In ähnlicher Weise sucht E. V. MUNSTERMANN, Ludwigshütte bei Kattowitz (*D. R. P.* 85436), eine innige Verbindung des Bleies mit dem Eisen herbeizuführen, indem er den zu behandelnden Gegenstand vor der Einführung in das Bleibad mit angesäuerter Kaliumquecksilberjodidlösung behandelt.

A. GUTENSOHN, London (*D. R. P.* 32090), läßt die Gegenstände vor dem Einbringen in das salmiakbedeckte Bleibad durch heißes, mit etwas Harz und wenig Salzsäure versetztes Glycerin passieren, um den Verbleiungsprozeß günstig zu beeinflussen.

Durch Chlorblei als Haft- und Reinigungsmittel beim Verbleien wollen WACHHAUSEN und H. SCHMAHL, Koblenz (*D. R. P.* 26239), gute Resultate erzielen. Sie bringen dieses auch für den Verzinnungs- und Verzinkungsprozeß zur Verwendung. In letzterem Falle ist die notwendige Masse bei der Verzinnung und Verzinkung von Eisen nur gering. Auch zum Zwecke des Lötens mit Zinn, Zink und Blei und ihren Legierungen, um den Kolben übertragungsfähig und die Lötnaht aufnahmefähig zu machen, haben sie mit Chlorblei gute Erfahrungen gemacht.

Nach A. ECKARDT (*D. R. P.* 38726) wird die Gewinnung einer vollkommen gleichmäßigen, dauernd haltbaren Verbleiung (auch Verzinnung und Verzinkung) von Eisen oder Stahl bei der bisherigen Methode dadurch beeinträchtigt, daß die zur Verhütung der Oxydation als Deckmasse angewandten Substanzen in keiner Weise zerstörend auf die bei der Reinigung auf dem Eisen noch haften gebliebene Säure einwirken, ja sogar selbst zur Bildung solcher Säure Anlaß geben. Die geringsten

Mengen der in den Poren sitzenden Salzsäure bewirken, daß die Verbindung des Metalls mit dem Blei u. s. w. unvollkommen bleibt. Durch folgende Deckmasse, welche auf das geschmolzene Blei bzw. Zinn oder Zink gebracht wird, soll dies verhütet werden. Öl, flüssiges Fett oder Harz oder eine Mischung von ihnen wird durch Schütteln mit einer *konz.* Lösung von kohlensaurem Natrium in eine Emulsion verwandelt. Dieser wird eine *konz.* Lösung von Salmiak zugesetzt. Es setzt sich der Salmiak mit dem kohlensauren Natrium zu kohlensaurem Ammonium und Chlornatrium um. Diese Deckmasse wird in 2–3 *cm* starker Schicht auf das Metallbad aufgebracht. Statt des kohlensauren Natriums kann man auch phosphorsaures Natrium nehmen oder direkt phosphorsaures Ammonium. Zur Vorbehandlung wird eine Lösung von Chlorwasser oder eine Lösung der Hypochlorite verwendet.

E. MÖHLAU, Düsseldorf, und A. SCHNACKENBERG, Barmen-Rittershausen (*D. R. P.* 19722), wollen Eisen dadurch homogen in beliebiger Dicke verbleien, daß sie es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure abbeizen, dann mit Wasser spülen, mit Chlorzink bestreichen, verzinnen und schließlich das Blei bzw. Hartblei in guter, je nach Wunsch zusammengestellter Legierung mittels der Wasserstoffgasflamme in beliebiger Dicke auftragen und hierauf die Oberfläche mechanisch oder aus freier Hand bearbeiten. Besonders möchten sie dieses Verfahren beim Ätzverfahren in der Textildruckbranche anwenden. Durch das *D. R. P.* 36707 suchen die Erfinder an Stelle der Wasserstoffgasflamme eine Wassergasflamme und Flammen variabler Gemenge von Wasserstoff in ähnlicher Weise anzuwenden.

Um eine gute Verbleiung auszuführen (ebenso Verzinnung und Verzinkung), sucht F. J. CLAMER das geschmolzene, mit Kohle bedeckte Blei zum Verbleien geeigneter zu machen durch Zusatz von 0,8859 *g* Arsen, 1,7718 *g* Phosphor neben 5,3154 *g* Salmiak und 0,8859 *g* Borax auf 50 *kg* Blei.

In ähnlicher Weise suchen F. G. BATES, London, und W. R. RENSHAW, Stoke-on-Trent, den Bleiüberzug glänzender, glatter, härter und besser haftend als die nach den bisherigen Verfahren gewonnenen Überzüge zu gestalten, indem sie dem Blei Aluminium und Arsen beifügen. Sie verwenden auf 100 *Gew.-Tl.* Blei 5 *Gew.-Tl.* Aluminium und $^1/_{32}$ *Gew.-Tl.* Arsen. Sie schmelzen das Blei unter einer Decke von Salmiak, Borax oder Alaun oder einem andern Flußmittel und Kryolith. Aluminiumzusatz soll eine Legierung liefern, welche zum Verbleien geeigneter ist als das reine Blei; der Arsenzusatz wirkt erfahrungsgemäß härtend. Die erwähnten Flußmittel dienen zur Reinhaltung der Metalloberfläche.

Von besonderer Bedeutung sind die Verfahren der homogenen Verbleiung, die für Kessel, Apparate und Rohre Anwendung finden. Die ersten bekanntgewordenen Verfahren von KÜHNE, KOPP und KAUSCH, der SANGERHÄUSER MASCHINENFABRIK u. a. arbeiteten in der Weise, daß sie das Innere der Apparate verzinnten (mit Streuzinn), mit Bleiblech bzw. Bleirohr auskleideten, ev. die Nähte zusammenlöteten und dann durch Luftdruck oder andere starke Preßwirkung ein dichtes Anliegen der Bleischicht an dem Eisen herbeizuführen suchten. Dann wurde das Eisen von außen her mit der Lötlampe erwärmt, um ein Aufschmelzen des Bleies auf das Eisen zu erreichen. Die so erzielte homogene Verbleiung hat aber Mängel, so daß man andere Wege suchte und fand. KÜHNE, KOPP und KAUSCH, JUNG und LINDIG, KESSLER, BERNBURG u. a. verzinnen in üblicher Weise die Teile mittels Streuzinns und verfahren dann so, daß die betreffenden Facharbeiter von einem Bleistreifen mittels einer Knallgasflamme Blei abschmelzen und so die zu überziehende Fläche mit einem festhaftenden starken Belag versehen. Das Verfahren ist sehr schwierig und erfordert große Übung und Geschicklichkeit. Neuerdings sind Versuche im Gange, hierfür die galvanische Verzinnung nach SCHLÖTTER einzuführen.

Verkupfern, Vermessingen. Das Überziehen von Eisen mit flüssigem Kupfer und Messing hat sehr an Bedeutung verloren, seitdem die galvanisch-technischen Methoden allgemein in Gebrauch stehen. Eine Verkupferung und Vermessingung auf feuerflüssigem Wege soll deshalb nur im Zusammenhang erwähnt werden.

GRIESEL und REDWOOD tauchen die gut gescheuerten und gebeizten Gegenstände in eine siedende, mit Salzsäure versetzte Lösung von Chlorzink, worin sich die Oberfläche verzinkt(?), und dann in geschmolzenes Kupfer, das sich unter einer Decke von 24 Tl. Borsäure, 112 Tl. Glätte und 16 Tl. Kieselsäure befindet. Häufig werden solche Gegenstände auch in flüssigem Zink verzinkt. Auch wurde häufig ein feuchtes Gemenge von Zement, Kupfer und Borax aufgestreut, aufgetrocknet und über einem Kohlenfeuer bis zum Schmelzen des Metalls erhitzt. Eine Vermessingung findet statt, wenn man statt des Kupfers Messing nimmt.

Aluminium oder seine Legierungen sollen noch auf eine eigenartige Weise verkupfert bzw. auch mit anderen Metallen überzogen werden können, wenn sie nach dem *D. R. P.* 125674 in nachfolgender Weise behandelt werden: Man bringt ein verhältnismäßig trockenes Salz, also z. B. wasserfreies Kupferchlorid, in dünner Lage auf ein Aluminiummetallsieb in feiner Verteilung unter Anwendung einer derartig hohen Temperatur, daß das Aluminium noch nicht schmilzt oder erweicht, aber das Salz zum Schmelzen gebracht wird, so daß es sich gleichmäßig auf der Fläche ausbreiten und durch Einwirkung auf das Aluminium Kupfer niederschlagen kann. Das Auftreten weißer Aluminiumchloriddämpfe zeigt an, daß die chemische Reaktion eintritt. Man kann den so gewonnenen Niederschlag, der natürlich nicht übermäßig dick werden kann, auf elektrolytischem Wege oder anderweitig verstärken.

2. *Plattierungsverfahren.*

Hierunter versteht man das Aufbringen einer Metallschicht auf einer anderen durch Aufschweißen und Aufwalzen. Die Plattierungsverfahren werden nicht nur wegen des Korrosionsschutzes angewandt, sondern spielen auch wegen der dadurch möglichen Verbilligung der Baustoffe vieler Industrieerzeugnisse eine große Rolle. Ist es doch beispielsweise für manche Zwecke möglich, anstatt des teuren Reinkupfers oder Reinnickels kupfer- oder nickelplattierte Eisenbleche zu verwenden, da diese sogar ziehfähig sind.

Die Plattierungsverfahren arbeiten im allgemeinen so, daß die vorher gut gereinigten Plattier- und Grundmetalle aufeinander gelegt und unter Vermeidung von Oberflächenoxydation durch Walzen oder Hämmern zusammengepreßt und durch gleichzeitige Anwendung von Wärme miteinander verschweißt werden. In der Berührungszone tritt Legierungsbildung ein. Die Verfahren sind fast nur durch die Patentliteratur bekannt, da die wenigen Werke, die sich mit ihnen beschäftigen, ihre Erfahrungen möglichst geheimhalten.

Ein großer Teil der Verfahren beschäftigt sich mit der Plattierung von Eisen mit anderen Metallen, wie Kupfer, Kupferlegierungen, Nickel, Aluminium u. a. m., wobei, wie schon erwähnt, neben dem Korrosionsschutz besonders die Billigkeit der erzeugten Produkte gegenüber reinen Kupfer-, Messing-Blechen u. s. w. ausschlagebend ist. Viele Industrieerzeugnisse, wie Uhrgehäuse, Kessel, Beschläge, stellt man aus plattiertem Eisenblech her. Auch für Infanteriegeschosse, von denen man hohe Durchschlagskraft verlangt, wird nickelplattiertes Eisen verwendet. Über die Plattierung von Eisen mit Nickel liegen Angaben von FLEITMANN vor (*D. R. P.* 7569, 13304, 14172, 23500, 28924). Es werden Eisen- und Stahlbleche sowohl ein- wie zweiseitig mit dickem Nickelblech durch Hämmern und Walzen zusammengeschweißt und dann meist warm zu den dünnsten Sorten ausgewalzt. Die übereinandergelegten Bleche werden dabei in dünnes Eisenblech eingehüllt, unter Ausschluß der Feuergase zur Weißglut erhitzt und nach dem Erkalten ausgewalzt. Auch werden zum Luftabschluß die Kanten vernietet und verstemmt, mit Ton verstrichen und die Metalle während der Erhitzung im Ofen zusammengepreßt.

Nach RACKWITZ verwendet man für Plattierungen von Eisen mit Nickel und anderen Metallen Tiefziehflußstahl mit einer Festigkeit von 33—36 kg/mm^2 im geglühten Zustande. Die Zusammensetzung der Platinen ist bedingt durch ältere staatliche Abnahmevorschriften für Infanteriemunition. Diese sind nach LÜTKE 0,11 bis 0,15% *C*, unter 0,03% *Si*, unter 0,05% *Mn*, unter 0,03% *P*, unter 0.05% *S*, unter 0,16% *Cu*. Dehnung des Eisens 32—36%. Für die Tiefziehfähigkeit ergibt sich eine Zahl, die je nach der Güte des Werkstoffes und seiner Verarbeitung auf oder über den von ERICHSEN aufgestellten Normalzahlen liegt. Die Metallauflage beträgt 3—10% der Platinenstärke.

Große Bedeutung haben die Aluminium-Plattierungsverfahren gewonnen, für die besonders der dadurch erzielte Oberflächenschutz maßgebend ist. Aluminiumplattiertes Eisenblech wird für Rohrdraht und Isolierrohrummantelungen an Stelle der bisher verbleiten Eisenbänder gebraucht, wie allgemein das aluminiumplattierte Eisenblech verzinntes, verbleites und verzinktes Eisenblech ersetzen soll. Es sind mehrere Produkte dieser Art auf dem Markt: Feran der WICKEDER EISEN- UND STAHLWERKE, Wickede (Ruhr); Triwallith der TRIERER WALZWERK A.-G., Trier, ferner wird das STAHLWERK HOESCH, Dortmund, Feran demnächst in allen Abmessungen auf den Markt bringen. Auch F. KRUPP A. G., Essen, beschäftigt sich mit diesen Verfahren. Diesen Plattierungsverfahren liegen meist Patente von JORDAN und der TRIERER WALZWERK A.-G. zugrunde. Nach RACKWITZ besteht das Wesentliche des JORDAN-Verfahrens darin, daß schweißwarmes Aluminiumblech vom endlosen Bande auf Eisenbrammen von Temperaturen, bei denen eine Verzunderung

des Eisens noch nicht eintritt, unter sehr hohem Druck aufgewalzt und dieses plattierte Eisen in einem einfachen, fortlaufenden Arbeitsgange dann auf die gewünschte Blechstärke heruntergewalzt wird. Die TRIERER WALZWERK A.-G. walzt Aluminium kalt unter sehr hohem Druck auf Eisen auf. Ältere Verfahren sind die der DEUTSCHEN WACHWITZ METALL-A.-G., Nürnberg (*D. R. P.* 91535 und 152042, 166823) und die in den *D. R. P.* 244136 und 245156 (JORDAN) angegebenen Wege. Während nach dem WACHWITZ-Verfahren Grundmetall und Überzugsmetall in Form von Blechen durch Erhitzen und Walzen vereinigt werden, erfolgt nach den hier angezogenen älteren Patenten von JORDAN das Überziehen des Eisens mit Aluminium durch Eintauchen der Eisenbleche in geschmolzenes Aluminium.

Von anderen Plattierungskombinationen sind zu nennen die Plattierung von Kupfer mit Aluminium, die unter anderm unter dem Namen Cupal auf dem Markte ist. Außer der größeren Billigkeit gegenüber Reinkupfer sind die Gewichtsersparnis, die Lötmöglichkeit von der Kupferseite her, gute Festigkeitseigenschaften u. a. von Bedeutung. Neuerdings plattiert man zum Korrosionsschutz veredelbare Aluminiumlegierungen mit Reinaluminium. Alclad ist eine Aluminiumlegierung nach Art des Duralumins mit Reinaluminium plattiert; Allautal ist Lautal mit Reinaluminium plattiert; Duralplat ist eine veredelbare hochfeste Duraluminlegierung, mit einer veredelbaren, kupferfreien, korrosionsbeständigen Duraluminlegierung plattiert.

Das Plattieren des Aluminiums mit den edlen Metallen bietet gewisse Schwierigkeiten, welche darin bestehen, daß das Aluminium bei den hierfür notwendigen Temperaturen zu leicht schmilzt und die Metalle, mit denen es vereint werden soll, in spröde und unansehnliche Legierungen verwandelt. MORIN verfährt deshalb in der Weise, daß er zur Vereinigung von Aluminium und Silber die glatte und reingeschabte Aluminiumplatte auf der einen Seite oder auf beiden Seiten – wenn beide plattiert werden sollen – mit Silberblech belegt. Auf das Silberblech bringt er ein Stahlblech und umgibt das so gewonnene Paket mit schwachem Kupferblech. Hierauf steckt er das Ganze zwischen 2 bis zur Dunkelrotglut erhitzte größere Metallblöcke und läßt den Druck durch eine hydraulische Presse bis auf 100000 *kg* pro 1 dm^2 eine Viertelstunde wirken. Nach Verlauf dieser Zeit wird das Paket aus der Presse genommen und wie plattiertes Kupfer unter dem erforderlichen Ausglühen ausgewalzt. Die gebildeten Flächen müssen eine solche Form haben, daß der Druck mehr auf die Mitte als auf die Ränder ausgeübt wird, weil sonst die Plattierung in der Mitte der Aluminiumplatte wegen mangelnder Adhäsion unvollkommen ausfällt.

Zur Goldplattierung wird eine Silberlage eingeschaltet. Die Plattierung mit Platin wird ebenso wie die mit Silber ausgeführt. Andere Metalle sind früher mit Aluminium nach BELL unter Zuhilfenahme der feuerflüssigen Elektrolyse des Natriumaluminiumchlorids überzogen worden.

In der Bijouteriewarenindustrie ist das Überziehen einer Metallfläche mit Gold, Silber, Platin vielfach in Gebrauch. Mit reiner Oberfläche zusammengelegt, erleiden die Metalle schon bei schwacher Glühhitze eine Art Schweißung und lassen sich durch Hämmern, Walzen oder Streichen so fest miteinander verbinden, als wenn sie zusammengelötet wären. Am häufigsten wird die Silberplattierung für Kupfer, Messing und Neusilber in Anwendung gebracht. Die Dicke der aufzuwalzenden Edelmetalle richtet sich nach der Stärke der verlangten Plattierung und ist gewöhnlich gesetzlich kontrolliert. Das Silber haftet noch besser, wenn man vor dem Auflegen das Kupfer mit einer *konz.* Lösung von Silbernitrat bestreicht. Silberplattierter Kupferdraht (unechter Silberdraht, leonischer Draht) wird für eine stärkere Plattierung dadurch hergestellt, daß über einen blanken Kupferzylinder eine glühende Silberröhre geschoben wird, deren Fugen nur mittels eines Polierstahls fest zusammengerieben werden, worauf mehrmals glühend gewalzt und bis zur

erforderlichen Feinheit ausgezogen wird. Der Draht wird entweder auf Spulen gewickelt oder in Ringen in den Handel gebracht.

Die Goldplattierung kam früher vornehmlich für Drähte (unechter Draht, leonischer Tressendraht) in Betracht. Der Draht wird auf gleiche Weise angefertigt wie versilberter Draht. In neuester Zeit wird aber die Vergoldung nicht durch Ausziehen plattierter Drähte, sondern durchwegs auf galvanischem Wege bewerkstelligt. Echter Golddraht besteht aus goldplattiertem Silberdraht. Sowohl bei Silber- als bei Golddrähten werden die runden Stangen von 2,5—5 *mm* Durchmesser und 50—70 *cm* Länge mittels großer Schleppzangen bis auf 6—8 *mm* Dicke ausgezogen, dann auf einem starken Scheibenzug verfeinert und schließlich auf einer gewöhnlichen Ziehscheibe völlig fein gezogen.

Das Bedecken von Kupfer und Messing mit Platin wird in der gegenwärtigen Zeit angesichts des außerordentlich hohen Preises des Platins noch mehr Bedeutung erlangen als ehedem. Statt der teuren Platingefäße für chemische Zwecke dürften die bereits in früheren Jahren vielfach in Gebrauch gestandenen, mit Platin plattierten Kupfergefäße zweckdienlich sein. Man bepudert 4,36—6,54 *mm* dicke gebeizte und mit Sand gescheuerte Kupferplatten mit fein zerriebenem ausgekochten Platinschwamm, bedeckt sie weiterhin mit 2—5 Stück dünnen Platinfolien, welche über den Rand greifen, und umgibt das Ganze mit dünnem, durchglühtem, schwachem Kupferblech, welches an den Rändern anschließt. Man schickt das Blech bei mäßigem Druck 2—3mal durch das Walzwerk, erhitzt rasch zum Rotglühen, walzt bis zur doppelten Länge aus, wobei die Kupferumhüllung meist abspringt, glüht nochmals schwach und streckt nötigenfalls unter wiederholtem Glühen bis zur erforderlichen Dicke aus.

Ein Verplatinierungsverfahren gibt auch A. P. G. Daumesnil, Paris (*D. R. P.* 10059), an, indem er sich zunächst einen Niederschlag aus 25 cm^3 Ammoniak und 12 *g* krystallisiertem Chlorplatin in 1 *l* Wasser herstellt, den er nach mehrstündigem Absetzen zu 1 *kg* durch Naßmahlung erhaltenem borsaurem Blei zugibt. Er bürstet die Mischung auf die Gegenstände aus Stahl, Eisen, Gußeisen oder Kupfer auf und bringt sie alsdann in eine sehr stark erhitzte Muffel aus Eisenblech. An Stelle von Platin will er auch Palladium, Osmium, Iridium u. s. w. nehmen. (Für Dekorationszwecke wird der Überzug sicher zu unscheinbar, für chemische wegen seines Bleigehalts unbrauchbar.)

3. *Überziehen mit dünnen Metallblättchen oder Metallpulver durch Aufkleben und Anreiben.*

Eine nicht zu unterschätzende Rolle beim Überziehen von Metallen mit anderen spielt die Verwendung von Blattmetallen. Obenan steht zum Zweck der Vergoldung die Verwendung von echtem Blattgold, von Zwick- oder Zwischgold (rückseitig Silber, obenseitig Gold), von Blattsilber, von unechtem Blattgold (Knister- oder Rauschgold), von echtem Blattsilber, Blattaluminium, Blattzinn. Über die Herstellung und Zusammensetzung s. Bd. **II**, 396.

Die Blattmetallvergoldung hat eine geringere Bedeutung für die Metalldekoration als für die von Holz, Leder, Glas. Eisen- und Stahlwaren (besonders Gewehrläufe, Säbelklingen u. s. w.) werden häufiger als andere Metallobjekte durch Blattgold vergoldet. Die betreffenden blankgemachten Stellen werden mit Bernsteinfirnis dünn überstrichen; dann werden mehrere Blätter Blattgold mittels Baumwolle angedrückt, worauf man den Gegenstand bis zum Blauanlaufen des Stahles über Kohlenfeuer erhitzt. Das über die Zeichnung hinausstehende Gold wird dann abgewischt, zuletzt wird mit dem Polierstahl poliert. Auf glatte Flächen, wie z. B. Metallbuchstaben von Zink, wird zunächst ein zäher Leinölfirnis (Vergolderfirnis, Druckfirnis) aufgetragen, hierauf wird Blattgold gelegt, dann mit Baumwolle abgewischt und mit Blutstein poliert. Ein Trockenöl für die Auflage der Goldblätter bei lackierten

Blechwaren erhält man durch Kochen von 150 Tl. Leinöl mit einem gepulverten Gemisch von 10 Tl. Animeharz, 10 Tl. Asphalt, 15 Tl. Bleiglätte und 15 Tl. Umbra. Man kann nach Bedarf mit Terpentinöl verdünnen. Aus Sparsamkeitsgründen kann man statt mit echtem Blattgold, wie bereits oben erwähnt, mit sog. Zwisch- oder Zwickgold vergolden, wenn man die silberfarbige Seite nach unten auflegt. Man darf aber nicht vergessen, daß die Goldauflage das darunterliegende Silber nicht vor dem Anlaufen schützt, und daß z. B. derartig vergoldete Gegenstände die Eigenschaften von versilberten zeigen und allmählich fleckig werden, was natürlich bei einwandfreien Vergoldungen nicht auftreten darf. Das zur Versilberung dienende Blattsilber pflegt dicker als Blattgold zu sein. Das letztere hat eine Dicke von $^1/_{700}-{}^1/_{900}$ *mm*. Um das Durchschlagen in der Farbe des darunterliegenden Metalls beim Auftragen von Blattsilber zu vermeiden, wird man die Gegenstände zweckdienlich vorher verzinnen oder verzinken. Natürlich wird dies am besten auf galvanischem Wege ausgeführt.

Wie bereits erwähnt, spielen neben echtem Blattgold und Blattsilber vor allem Blattaluminium, Blattzinn, Blattkupfer und die blattgeschlagenen Kupfer-Zink-Legierungen eine nicht zu unterschätzende Rolle. Neben den blattgeschlagenen Metallen kommen zur Herstellung von Metallüberzügen auch die pulverförmigen Metalle vielseitig zur Anwendung. Es gehören hierher die echte Goldbronze, Silberbronze, vornehmlich aber die Bronzepulversorten (über die Herstellung s. Bronzefarben, Bd. **III**, 692), die je nach dem Legierungsverhältnis oder den nach der Fertigstellung hervorgerufenen Anlauffarben oder den durch Färbung mit Teerfarbstoffen erzielbaren Sorten große Verschiedenheiten gestatten; ferner Kupfer-, Aluminium-, Zinn- und in neuester Zeit auch Zinkbronze (besonders für Färbzwecke mit Teerstoffarben) sowie Argentine (Bd. **I**, 576). Die Bronzefarben werden aufgetragen durch entsprechende farblose Harzlösungen, die für manche Zwecke entsäuert werden müssen, um die Farbwirkung nicht zu beeinträchtigen. Man verwendet hierzu im allgemeinen Dammarharz-Schellack-Lösungen oder Zaponlacke (s. Bd. **VII**, 247).

Nach KAYSER (Bayerische Gewerbezeitung **1889**, 92) werden 100 *g* Dammarharz mit 30 *g* wasserfreier Soda geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wird pulverisiert und mit 900 *g* Benzin ausgelaugt. Nach STOCKMEIER löst man 250 *g* Dammarharz in 1 *l* Benzin und schüttelt die Lösung mit $^1/_4$ *l* 10%iger Ätznatronlösung einige Zeit durch. Man trennt die Benzinlösung von der Ätznatronlauge und schüttelt nochmals mit Kalilauge nach. Nachdem sich die beiden Schichten getrennt haben, wird die klare neutrale Harzlösung abgegossen und filtriert. Die Benzinlösung wird mit der Bronzefarbe vermengt aufgetragen. Dort, wo zusammenhängende glänzende Schichten erzeugt werden sollen, wird mit Hilfe eines Blutsteines poliert. Sehr gut für diese Zwecke erweist sich auch die von STOCKMEIER empfohlene Guttaperchalösung (s. Bd. **V**, 514). Das Bronzepulver wird in die klare Lösung eingetragen und nach Durchschütteln mittels eines Pinsels aufgetragen.

Von Wichtigkeit sind noch die Versilberungen und Vergoldungen durch Anreiben. Durch die Pastenversilberungen bekommt man zwar einen wohlfeilen, aber auch wenig dauerhaften Silberüberzug. Die hierüber veröffentlichten Vorschriften sind ungemein zahlreich. Die wichtigsten sind Bd. **V**, 496 angeführt. Die Präparate enthalten zum großen Teil Chlorsilber, welches man mit Kochsalz und mit einem Verdünnungsmittel, gewöhnlich Schlämmkreide, unter Zusatz geeigneter Reduktionsstoffe, wie Weinstein, ab und zu auch Cyankalium, mischt.

Zur Anreibevergoldung verfährt man in folgender Weise: 5–6 *g* Gold werden mit 1 *g* Kupfer in Königswasser gelöst und ein baumwollener Lappen mit der Flüssigkeit getränkt und nach dem Trocknen verbrannt. Mittels eines mit Essig angefeuchteten Leders oder auch eines Korkes wird der zu vergoldende Gegenstand, meist Messing oder Silber, mit der Asche angerieben. Er zeigt alsdann beim Polieren mit Blutstein eine schöne Farbe. Kupfer und Messing verzinkt man zweckmäßig vorher, Eisen und Stahl verkupfert man. Die Vergoldung ist schwach und wenig dauerhaft. Erwähnenswert sind noch die Verfahren von GÖTTIG (*D. R. P.* 134 428), wonach Vergoldungen auf Nickel, Stahl und Silber erfolgen können. GÖTTIG verwendet schwefelhaltige Goldverbindungen, u. zw. in üblicher Weise das Goldchlorid, welches er mit Natriumsulfit, Natriumarsenpersulfit, Rhodanalkalien zusammenbringt, neben Oxalsäure und Alkohol. Die Konzentration der Flüssigkeit ist je nach der angestrebten Schnelligkeit des Erfolges verschieden und muß erheblich höher sein, wenn die Vergoldung durch Einpinseln erfolgen soll, als bei Vergoldung durch Eintauchen.

R. LANGHANS, Berlin (*D. R. P.* 134 738), verwendet zur Erzeugung von Gold- oder Platinüberzügen die Doppelverbindungen, welche die Thioäther der niederen Alkohole der Fettreihe, also Methyl-, Äthyl-, Propylsulfide u. s. w., mit den Halogenverbindungen, Chlorüren, Chloriden, Bromüren, Bromiden der Platinmetalle und des Goldes bilden. Diese Verbindungen bieten bei verhältnismäßig

einfacher Darstellung für den vorliegenden Zweck ganz besondere Eigenschaften. Sie schmelzen meist bei niedriger Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit, die infolge ihrer Leichtbeweglichkeit sich sehr gleichmäßig verteilt und dadurch Unregelmäßigkeiten des Überzuges bzw. der Tränkung ausgleicht, so daß auch die empfindlichsten Formen ihre Feinheiten bewahren. Es genügt eine geringe Erhitzung, um die Reduktion herbeizuführen. Man erhält dabei spiegelglänzende Oberflächen von Gold und Platin. Für die Metallisierung mit Gold genügt eine Temperatur von 50–150°, für die Verbindung des Platins eine solche von 150–350°. Bei der Platinmetallisierung wurde selbst nach monatelangem Stehen des ungeschweißten Produktes Neigung zum Übergang in die Platinmohrform nicht beobachtet. Dieses Verfahren von LANGHANS schließt sich im allgemeinen an die längst geübten Verfahren des Überziehens von Stahl und Eisen mit Gold durch eine ätherische Goldchloridlösung an. Es sei darauf hingewiesen, daß bislang eine Lösung des neutralen Goldchlorids in Wasser mit dem 3–5fachen *Vol.* Äther einige Zeit durchschüttelt wurde, worauf man die abgeheberte ätherische Chlorgoldlösung mittels eines weichen Pinsels auf den mit Schmirgelpapier od. dgl. behandelten Stahl aufträgt. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt eine nicht sehr dauerhafte Goldschicht zurück, worauf man mit Fließpapier trocknet, gelinde erwärmt und unter Umständen poliert. Man überzieht auf diese Weise Säbelklingen, Spitzen von Stöcken, Nähnadeln, Zieh- und Schreibfedern u. s. w. mit Gold.

Diesen Präparaten schließen sich das sog. Glanzgold, Glanzplatin und Glanzsilber an. Sie haben für die Metallüberziehung geringere Bedeutung, größere für die Porzellanmalerei. Über ihre Herstellung s. Bd. **IV**, 830.

4. Überziehen mittels Amalgams.

Besonders in früherer Zeit hatte die sog. Feuervergoldung und Feuerversilberung unter Verwendung der Quecksilberverbindungen der betreffenden Edelmetalle (Amalgame) eine hervorragende Bedeutung. In der Jetztzeit sind diese Vergoldungsarten meist durch die Ausscheidung von Gold und Silber mittels äußerer Stromquellen, also auf elektrochemischem Wege, überholt.

Die Vergoldung mit Goldamalgam (*Dinglers polytechn. Journ.* **184**, 436; **185**, 37; **189**, 64; **206**, 142), die eigentliche Feuervergoldung, besteht darin, daß man es auf das vorher gereinigte Metall aufträgt und durch Hitze das Quecksilber verflüchtigt, wobei das Gold in Form eines zusammenhängenden Überzuges zurückbleibt. Am besten für diese Art der Vergoldung eignet sich die sog. Vergoldbronze, eine Legierung von Zinn und Kupfer. Das Kupfer selbst nimmt das Amalgam weniger leicht an und erfordert mehr Amalgam als die Bronze. Man beizt die Metalle vorher mit Salpetersäure. Silber von 75% Silbergehalt und darüber läßt sich ohne vorherige Verquickung mit Goldamalgam überziehen und wird nach dem Vergolden meist eine blaßgelbe Ware. Es empfiehlt sich deshalb eine vorherige Vermessingung. Messing wird am besten vor dem Auftragen des Goldamalgams gelbgebrannt. Eisen und Stahl verquickt man am besten, wenn man diese in einem Gemisch von 12 Tl. Quecksilber, 1 Tl. Zink, 2,5 Tl. Eisenvitriol und 12,5 Tl. Wasser erhitzt, dem man 1,5 Tl. Salzsäure von 1,2 *spez. Gew.* zugibt. Zink wird vorher vermessingt oder verkupfert. Um das zur Vergoldung nötige Goldamalgam zu erhalten, wird schwach gekörntes oder zu Blech gewalztes Gold bis nahe zur Rotglut erwarmt und in heißes Quecksilber gebracht. Gewöhnlich braucht man, je nach der gewünschten Konsistenz, auf 1 Tl. Gold 6–8 Tl. Quecksilber. Man rührt so lange im Feuer, bis das Gold verschwunden ist. Nachher gießt man das gebildete Amalgam sofort in Wasser, um eine Krystallisation zu vermeiden. Schließlich wird das Amalgam in einem Gemslederbeutel vom anhaftenden, nicht gebundenen Quecksilber abgepreßt. Das im Beutel zurückbleibende Amalgam besteht annähernd aus 1 Tl. Gold und 2 Tl. Quecksilber und bildet eine gelblichweiße Masse von Butterkonsistenz. Im ausgepreßten Quecksilber ist immer eine nicht unbeträchtliche Menge Gold gelöst, das man am besten zur Darstellung neuer Quantitäten Amalgam verwendet.

Die Vergoldung haftet nur auf einer vollkommen reinen metallischen Oberfläche. Es ist deshalb notwendig, daß das zu vergoldende Metall peinlich gebeizt und dekapiert wird. Das Amalgam wird mit Hilfe einer Kratzbürste gleichmäßig aufgetragen, unter Verwendung eines mit Rändern versehenen Steintisches, der in der Mitte ein Loch zum Abfließen hat. Die mit Goldamalgam versehenen Gegenstände werden alsdann auf Feuer gebracht und bis zur Verjagung des Quecksilbers erwärmt. Die hierbei entweichenden Quecksilberdämpfe sind höchst gesundheitsschädlich; daher muß während der Erhitzung dafür Sorge getragen werden, daß die die Arbeit ausführende Person vor den Quecksilberdämpfen dauernd geschützt ist.

Die Feuervergoldung zeichnet sich durch große Haltbarkeit aus. Das Quecksilber des Amalgams frißt sich gewissermaßen in das darunter lagernde Metall ein und bedingt dadurch ein inniges Haften des auflagernden Goldes.

Die durch einmalige Quecksilberabrauchung erhaltene Goldschicht ist für alle gewöhnlichen Zwecke ausreichend. Für besonders wertvolle Gegenstände wendet man eine doppelte oder 3fache Vergoldung an, indem man jedesmal Wasser und Amalgam aufträgt und das Quecksilber abrauchen läßt. Der Gegenstand erscheint im allgemeinen matt vergoldet; er wird zur Hervorbringung eines vollständigen Glanzes und einer genügenden Politur mit einer in Essig getauchten Kratzbürste behandelt und dann mit einem gut gefaßten Blutstein so lange poliert, bis vollkommener Metallglanz hervorgetreten ist. Zur Verbesserung unschöner Töne der Vergoldung taucht man die Gegenstände so lange in eine verdünnte Lösung von Mercuronitrat, bis die Vergoldung weiß erscheint; dann raucht man wieder ab und kratzt.

Den zu vergoldenden Bronzegegenständen lassen sich durch Glühwachs verschiedene Farbtöne erteilen. Das Glühwachs ist ein zusammengeschmolzenes Gemisch von gelbem Wachs mit verschiedenen, die Färbung bedingenden Zutaten, welche man in kleinen Portionen in das geschmolzene Wachs bis zum Erkalten einrührt. Solche Kompositionen zur Hervorbringung einer röteren Färbung des Goldes werden mannigfach zusammengesetzt; z. B.:

1. 32 Tl. gelbes Wachs, 3 Tl. roter Bolus, 2 Tl. Grünspan, 2 Tl. Alaun;
2. 32 Tl. Wachs, 24 Tl. Rötel, 4 Tl. Grünspan, 4 Tl. Kupferasche, 2 Tl. wasserfreier Alaun;
3. 96 Tl. Wachs, 48 Tl. Rötel, 2 Tl. Eisenoxyd, 32 Tl. Grünspan, 20 Tl. Kupferasche, 32 Tl. Zinkvitriol.

Der Grünspan bzw. die sonstigen Kupferverbindungen erzeugen eine Gold-Kupfer-Legierung. Es ist auch empfohlen worden, mit Kaolin vermischtes ölsaures Kupfer statt des Glühwachses anzuwenden.

Zur Hervorbringung einer gelberen Farbe verwendet man Glühwachs, welches aus Wachs, Zinkvitriol, gebranntem Borax und gelbem Ocker besteht. Für die grüne Goldfarbe wird ein Gemisch aus 6 Tl. Salpeter, 2 Tl. Eisenvitriol, 1 Tl. Zinkvitriol und 1 Tl. Alaun empfohlen.

Zur Hervorbringung der Mattierung wird ein Brei aus Kupfer, Zucker und Gummischleim aufgetragen, der so lange erhitzt wird, bis die Spardecke eine schwärzliche Färbung zeigt. Auf die nicht bedeckten Stellen wird das Mattierpulver aufgebracht. Dieses wird in einer Pfanne mit 40 Tl. Salpeter, 25 Tl. krystallisiertem Alaun und 35 Tl. Kochsalz bei etwa 330° zusammen erhitzt, so daß die Masse die Konsistenz eines dünnen Breies zeigt. Man darf nicht zu stark erhitzen, um Zersetzung zu vermeiden. Die bedeckten Gegenstände werden dann in einem Ofen so hoch erhitzt, bis die Bestandteile des Mattierpulvers unter Bildung von Chlor, das die Mattierwirkung ausübt, miteinander reagiert haben.

Zur Versilberung mit Silberamalgam kann man sich eines Verfahrens bedienen, welches der eben beschriebenen Feuervergoldung völlig ähnlich ist, aber seltener angewendet wird. Beim Polieren bildet die Silberauflage leicht Blasen. Gewöhnlich wird Kupfer durch die Feuerversilberung versilbert; Eisen und Stahl werden zuvor verkupfert.

Behufs Herstellung einer Damaszierung verkupfert man die ganze Fläche, überzieht die zu damaszierende Fläche mit Bernsteinfirnis, taucht den Gegenstand in Chromsäurelösung, welche das Kupfer um den Firnis herum wegnimmt, entfernt letzteren durch Terpentinöl und führt auf der Kupferfläche die Versilberung aus.

5. Überziehen durch Aufspritzen von Metall.

Das Metallspritzverfahren ist das einzige von allen hier behandelten, mit dessen Hilfe es möglich ist, fast alle Metalle in jeder gewünschten Stärke als Überzüge auf andere Metalle wie auch auf fast jede andere Unterlage, wie Glas, Porzellan, Gips, Leder, Papier, aufzubringen. Man kann Zink wie auch Aluminium, Eisen, Zinn, Kupfer, Messing, Bronze u. a. m. verspritzen. Zu einer kurzen Kennzeichnung des Verfahrens sei der grundlegende und wichtige Anspruch des *D. R. P.* 258 505 von SCHOOP angeführt: Verfahren zum Herstellen von dichten metallischen Überzügen, dadurch gekennzeichnet, daß auf flüssiges Metall behufs Zerstäubung vermittels Dämpfe oder Gase Druck ausgeübt und so das fein zerteilte Metall auf die zu behandelnde Fläche gespritzt wird.

Man kann die verschiedenen in der Entwicklung der Spritzmetallisierung wichtigen Verfahren, abgesehen von der Entwicklung des Zerstäubungsapparates (Spritzpistole), dahin kennzeichnen, daß man einmal das zu zerstäubende Metall der Pistole in flüssiger Form zuführte (1.), ferner in Pulverform (2.) und in Drahtform (3.), wobei bei den beiden letzten Verfahren die Verflüssigung in der Pistole erfolgt.

Das Verfahren 1 ist von der ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT GELNHAUSEN G. M. B. H. und von der METALLATOM, G. M. B. H., Berlin-Tempelhof, entwickelt worden. Das im *D. R. P.* 70348 beschriebene Gelnhausener-Verfahren verwendete Injektorgebläse nach Art der bekannten Inhalationsapparate, aus dem das vermöge seiner eigenen Schwere zufließende Metall durch den Strahl eines in eine Düse geleiteten Druckmittels herausgepreßt wird, so daß ein Gemisch von Gas und Metall die Düse verläßt. Die *D. R. P.* 86983, 180 903, *F. P.* 342 432, *E. P.* 20797, *A. P.* 813 786, *D. R. P.* 225 708 beschäftigen sich mit der Ausgestaltung des Verfahrens, ohne eine befriedigende Lösung des Problems zu erreichen.

Die Mängel dieser Arbeitsweise können kurz zusammengefaßt werden. *a)* Der Metallvorrat kann schwerlich in größeren Mengen in den Spritzapparaten untergebracht werden. *b)* Die nicht ganz zu vermeidende Verschlackung des Metalls hindert das Entstehen einer glatten Oberfläche sowie das einwandfreie Funktionieren der Düse. *c)* Eine Legierung der Düse mit dem geschmolzenen Metall ist nicht vermeidbar, da keramische Materialien sich für die praktische Verwendung nicht als zweckmäßig erwiesen. *d)* Nur leicht schmelzbare Metalle lassen sich leicht in Behältern auf Vorrat halten.

e) Eine gute Regulierung der Zerstäubung war nicht möglich, weil das schmelzende Metall entweder stark nachdrang oder allzuleicht die Düsenöffnung verstopfte. Dieses Verfahren ist daher von den führenden Firmen dieses Industriezweiges, wie der METALLISATOR A.G., Berlin, die fast alle maßgebenden Patente für die Metallspritztechnik besitzt, nicht weiter verfolgt worden.

Das Verfahren 2, bei welchem das Metall der Pistole in Pulverform zugeführt wird, beschäftigt auch heute noch die Technik. Bei diesem wie bei Verfahren 3, Zuführung der Metalls in Drahtform, wird die Verflüssigung des Metalls durch eine Gebläseflamme vorgenommen, durch die das Metall hindurchgeführt wird. Hier sind Konstruktionen und Verfahren von MEYER, Aachen, *D.R.P.* 224472, zu nennen, ferner solche von SCHOOP, Zürich, der sich um die Ausgestaltung der Spritzmetallisierung überhaupt große Verdienste erworben hat, so daß man vielfach von den Metallspritzverfahren als dem SCHOOPschen Verfahren spricht. Neuerdings haben die VEREINIGTEN SCHWEISS- UND APPARATEBAU-WERKE, Düsseldorf-Oberkassel, eine Pistole herausgebracht, der das Metall ebenfalls in Pulverform unter Einwirkung eines durch Druckluft betätigten Injektors in gleichmäßiger Verteilung zugeführt wird (*D.R.P.* 477505) (Abb. 216). Für letztere sorgt eine gleichfalls durch Druckluft betriebene, leicht zugängliche Vibrationseinrichtung im Metallpulver-Vorratsbehälter.

Das Pulver wird in dem Düsensystem der Pistole durch die Heizzone einer Gebläseflamme getrieben, derart, daß die Metallteilchen, ohne zu schmelzen, einen weichen, plastischen Zustand annehmen, mit dem sie auf dem Werkstoff auftreffen. Hochdruckacetylen und Sauerstoff mischen sich im Schaft der Pistole und strömen durch mehrere Kanäle des Düsensystems zu einem ringförmigen Austritt an der Pistolenmündung, wo sie, zur Entzündung gebracht, eine kurze Gebläseflamme bilden, die zur Vermeidung von Streuverlusten beim Spritzen durch einen Druckluftmantel zusammengehalten wird. Es werden Aluminium, Zink und auch Kupfer auf diese Weise verspritzt. Die Vorbedingung für ein einwandfreies Arbeiten einer solchen Pistole ist oxydfreies, trockenes Metallpulver und gleichmäßiges, feines Pulverkorn.

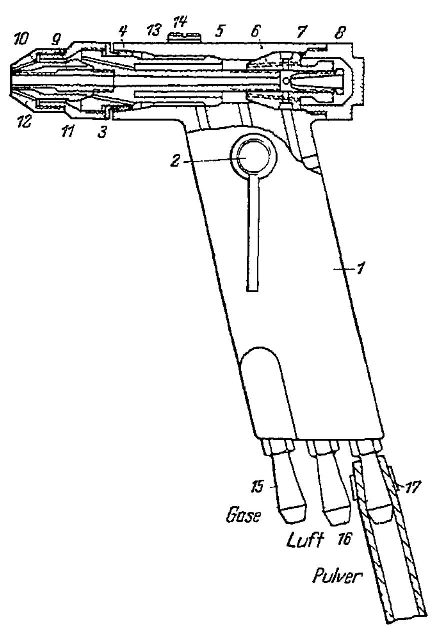


Abb. 216. Metallspritzapparat, System SCHORI, der VEREINIGTEN SCHWEISS- UND APPARATEBAU-WERKE, Düsseldorf-Oberkassel.

1 Pistole; *2* Lufthahn; *3* Anzugsring; *4* Fiberring; *5* Verteilungsstück; *6* Injektorkonus; *7* Injektordüse; *8* Verschlußschraube; *9* Gasdüse; *10* Luftdüse; *11* Düsenmutter; *12* Düsenverschluß; *13* Fiberpackung; *14* 8-*mm*-Schraube; *15* Gastülle; *16* Luft- und Pulvertülle; *17* Schlauchring.

Am meisten verbreitet ist bisher das Verfahren 3, das das zu verspritzende Metall der Pistole in Drahtform zuführt. Die Konstruktion der Drahtspritzpistole stammt von HERKENRATH, während die Idee, Draht zu verwenden, SCHOOP durch das *D.R.P.* 252423 geschützt ist. Die METALLISATOR A.G., Berlin, hat das Verfahren und die Konstruktion der Pistole weiter entwickelt und vervollkommnet. Aus der Abb. 217 ist die Konstruktion und Wirkungsweise einer solchen Pistole, die etwa 1,5 *kg* wiegt, ersichtlich.

Der Metalldraht wird bei *a* eingeführt. Eine kleine, durch Preßluft betätigte Turbine *b* bringt das einfache Räderwerk *c* in Bewegung. Dieses sorgt für den stetigen Drahtdurchschub nach der Düse *d*. In dieser Düse *d* mischen sich die Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, welche durch die Gasschlauchtüllen *s* und *w* zugeführt werden. Diese Gase werden am Mundstück bei *d* entzündet und schmelzen den Metalldraht. Der schmelzende Metalltropfen, der sich bei *d* bildet, wird von einem Preßluftstrom erfaßt, der bei *L* zugeführt wird. Die Preßluft treibt das zu einem feinen Nebel zerstäubte Metall mit großer Geschwindigkeit und Kraft auf den zu metallisierenden Körper. Hebel *h* regelt Gas- und Preßluftzufuhr.

Bei der Drahtspritzpistole ist die Flamme kurz. Das Metall tritt nicht mit einer großen Anfangsgeschwindigkeit in die Flamme ein, weil es, solange es aus dem Draht nicht geschmolzen ist, nur die langsame Bewegung des vorschiebenden Drahtes macht. Dadurch kann der Draht in einem engen Raum verharren, der mit

Wasserstoff ausgefüllt ist. Er kommt nicht zur Oxydation, sondern schmilzt. Das Metall kann erst zur Zerstäubung kommen, nachdem es geschmolzen ist.

An Stelle der Gasflamme hat man auch versucht, den elektrischen Lichtbogen zum Schmelzen des Metalls zu verwenden. SCHOOP hat als Wärmequelle für die Pulverspritzpistole in seinem *Zus. P.* 233 873 schon den Lichtbogen vorgeschlagen, auch die FLORENCIO COMAMALA UCAR, Madrid, *D. R. P.* 302 030 verwendet ihn zu diesem Zweck bei ihrem Verfahren. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen darin, daß der Erhitzungsgrad sehr schnell zu hoch steigt, womit eine Verdampfung des zu verspritzenden Metalls verbunden ist, die einmal unwirtschaftlich ist und dann auch zu gesundheitlichen Schädigungen führen kann. Man hat versucht, die Luft durch einen Hochfrequenzstrom zwischen den Elektroden zu ionisieren, um dadurch den Lichtbogen leichter zu erhalten. Wenn die Resultate auch nicht unbefriedigend sind, so sind Vorteile gegenüber der Verwendung von Gasen nicht erzielt worden. Bis heute hat das Verfahren noch keine größere technische Bedeutung erlangen können.

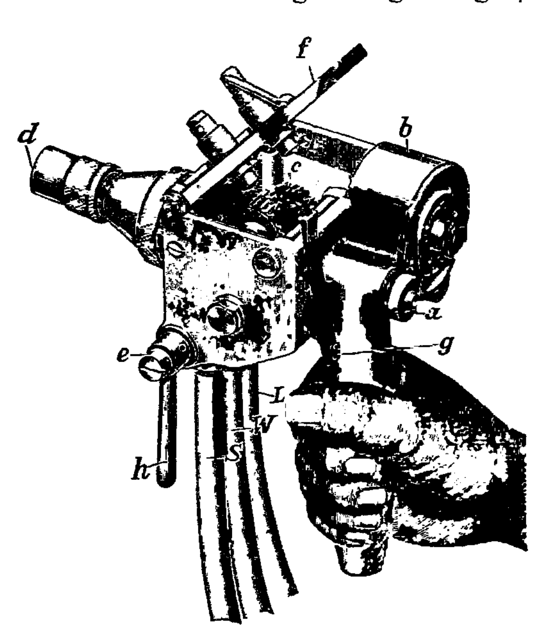


Abb. 217. Drahtspitzpistole der METALLISATOR A. G., Berlin.

Die Metallspritzverfahren sind zur Erzielung des Korrosionsschutzes vielfach in Anwendung. Für manche Zwecke wendet man ein Kombinationsverfahren an, bei dem man die zu schützenden Flächen zuerst mit Aluminium und dann mit Zink bespritzt. Neuerdings wird es auch zum Ausfüllen von Lunkern in Gußstücken aller Art verwandt sowie für Einsatzhärtungen, indem man die Stellen, die weich bleiben sollen, mit einem Kupferüberzug versieht. Zu erwähnen ist ferner noch die Anwendung des Verfahrens zum automatischen Metallisieren von Kleineisenteilen. Die zu metallisierenden Teile befinden sich hier in einem rotierenden, entsprechend gestalteten Behälter, in dessen Öffnung der Strahl einer Spritzpistole gerichtet wird. Beim Durcheinanderfallen der einzelnen Teile wird praktisch jede Stelle von dem verspritzten Metall getroffen. Ein besonderer Vorzug des Metallspritzverfahrens liegt darin, daß die zu metallisierenden Werkstücke keinen hohen Hitzegraden ausgesetzt sind, so daß weder ein Verziehen noch ein Ausglühen eintreten kann, was gerade der Verwendung der sonst hier behandelten Verfahren gewisse Grenzen zieht. Zu erwähnen ist noch, daß das Metallspritzverfahren nicht an eine Fabrikationsstätte gebunden ist, sondern an jedem Ort ausgeführt werden kann.

6. Verschiedene Verfahren.

Sherardisieren. Nach Patenten der SHERARD COWPER COLES & CO, LTD. (*D. R. P.* 134 594) können kleinere Metallgegenstände, wie Schrauben, Muttern, Bolzen u. a., mit einem Zinküberzug versehen werden, indem man diese Teile in Behältern mit Zinkstaub ganz genau vorgeschriebener Zusammensetzung einbettet, diese Behälter in gasbeheizten Öfen bei schwacher Rotglut entweder kontinuierlich dreht oder unregelmäßig hin und her schaukelt. Genaue Einhaltung von Erhitzungsgrad und -dauer ist von ausschlaggebender Bedeutung. Nach POLLIT ist der Vorgang als Kontaktwirkung des feinpulverisierten, daher sehr aktiven Zinks mit dem Eisen bei geeigneten Temperaturen zu erklären. Der SHERARD-Prozeß ist auch für

andere Metallüberzüge ausgebaut worden. Eisen und Stahl kann z. B. mit einem feinen Überzug von Kupfer durch Anwendung einer Mischung von Kupferoxydul mit fein verteiltem Kupfer versehen werden, wobei man das Verfahren in Gegenwart eines indifferenten Stoffes durchführt. Auch eine Reihe anderer Metallkombinationen ist möglich.

Kalorisieren, Alitieren und Alumetieren. Während die bisher behandelten Überzugsverfahren den Zweck verfolgten, den Werkstoff vor Korrosion zu schützen oder seine Oberfläche zu verschönen, dient der unter Kalorisierung bekanntgewordene Prozeß in erster Linie dazu, Metalle gegen Oxydation bei hohen Temperaturen zu schützen. Es hat sich hierbei aber herausgestellt, daß kalorisierte Gegenstände auch korrodierenden Einflüssen Widerstand entgegensetzen. Nach dem Verfahren des *D. R. P.* 285 245 der *AEG* werden Metallgegenstände aus Eisen, Stahl, Kupfer, Nickel, Messing und Monel-Legierung in ein Gemisch von Aluminium und Aluminiumoxyd gebettet und in einer Wasserstoffatmosphäre bis auf 900° erhitzt. Hierbei tritt eine oberflächliche Legierung des Aluminiums mit dem Grundmetall ein, deren Schichtdicke sich nach der Behandlungsdauer richtet. Die Legierung ist außerordentlich hart. Über der Legierungszone befindet sich eine Aluminiumzone und darüber eine Aluminiumoxydschicht, die das Eindringen oxydierender Gase zum Grundmetall verhindert. Kalorisierte Gegenstände halten Temperaturen bis 900° sehr gut stand; auch bei Temperaturen über 900—1100° wird die Lebensdauer der so behandelten Werkstoffe noch um ein mehrfaches verlängert. Man hat mit kalorisierten Glühkästen, Rohren u. a. m. gute Erfolge erzielt.

Das Alitierungsverfahren der FRIEDRICH KRUPP A. G. ist dem Kalorisieren ähnlich. Auch hier werden aluminiumreiche Schutzschichten in der Hitze aufgebracht (s. Bd. IV, 291), allerdings ohne eine Wasserstoffatmosphäre zu benötigen. Beim Alumetierverfahren nach R. HOPFELT wird Aluminium auf Gegenstände aus Eisen aufgespritzt. Nach Trocknung eines aufgestrichenen Flußmittels werden die Teile bei 800° geglüht. Auch hier tritt oberflächliche Legierungsbildung ein. Der durch die Behandlung erzielte Schutz von Flußeisen, Stahl oder Gußeisen soll sich nicht nur auf die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs erstrecken, sondern es soll auch ein Schutz des Materials vor Angriffen der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs erzielt werden, soweit die Temperaturen 700° nicht wesentlich übersteigen.

Oxydische Überzüge. Es gibt verschiedene Verfahren, die darauf hinzielen, die seit langem bekannte Schutzwirkung des Eisenoxyduloxyds auszunutzen, und die also im wesentlichen darauf hinauslaufen, eine zusammenhängende Schicht dieser Eisenoxydstufe zu erzielen. Denn die Schutzwirkung ist nur dann gegeben, wenn es gelingt, einen risse- und porenfreien Überzug zu erzielen. Die Grenzen der Anwendung der oxydischen Überzüge sind durch die Art der Verfahren gezogen, da sie fast alle hohe Temperaturen anwenden, um die Schutzschicht zu erzeugen. So ist für vergütetes Material diese Behandlungsweise unbrauchbar, ebenso für Teile aus schwachem Blechmaterial, bei denen die Gefahr des Verziehens vorliegt.

Zu erwähnen sind von den bekanntgewordenen Verfahren z. B. das BOWER-BARFF-Verfahren. Die Teile werden in geschlossenen Retorten durch Überleiten von auf 900° gebrachtem Dampf erhitzt. Zur Reduktion des sich neben dem Oxyduloxyd bildenden Oxydes wird als zweite Operation statt des Dampfes Generatorgas in die Retorten eingeführt. Der Vorgang wird meist mehrfach wiederholt, bis eine genügende Schichtdicke erreicht ist. Beim WELLS-Verfahren werden Dampf und Generatorgas gleichzeitig über die Teile geleitet. Das GESNER-Verfahren erzeugt eine Eisen-Kohlenwasserstoff-Schicht auf den zu schützenden Gegenständen, die elastischer als die Überzüge aus Eisenoxyd ist. Man erhitzt die Gegenstände $^1/_2{}^h$ lang auf etwa 600° und leitet dann Dampf, der vorher durch ein glühendes Eisenrohr geströmt ist, in die Retorte. Zuletzt bläst man Öl hinein. Das DEWEES-WOOD-Verfahren ist dem GESNERschen sehr ähnlich; nur wirken Dampf und Kohlenwasserstoffe gleichzeitig ein. Das BRADLEY- und BONTEMPI-Verfahren gehört ebenfalls in diese

Gruppe. Das RUFFINGTON-Verfahren vermeidet die hohen Temperaturen der bisher erwähnten. Die Oxydschicht wird durch Eintauchen der Gegenstände in eine Schmelze von Kaliumnitrat und Mangandioxyd und Aufhängen der Teile in die Gase der Schmelze erzielt. Die Arbeitstemperaturen betragen etwa 350°.

Bei einer anderen Gruppe von Überzugsverfahren verwendet man phosphathaltige Überzüge. Hierzu gehören das COSLETT- und das PARKER-Verfahren. Beide sind fast unbegrenzt anwendbar, da nur Temperaturen unter 100° benötigt werden. Durch Eintauchen der gut gereinigten Teile in eine saure Eisenphosphat-Lösung wird eine Schicht, bestehend aus basischem Eisenphosphat oder Ferroferriphosphat erzeugt. Beim PARKER-Verfahren wird der Lösung noch Mangansuperoxyd zugesetzt, um das Ferrophosphat teilweise zu Ferriphosphat zu oxydieren. Die Schutzwirkung dieser Überzüge allein scheint nach neueren Erfahrungen nur begrenzt zu sein, jedoch sollen bei Fixierung der Überzüge durch Einreiben mit Öl oder Paraffin sehr gute Erfolge erzielt worden sein (s. auch Rostschutz).

Literatur: BABLIK, Das Verzinken von Eisen. Hartlebens Verlag, Wien-Leipzig 1924, Bd. 346. – Derselbe, Grundlagen des Verzinkens. Julius Springer, Berlin 1930. – BUCHNER, Hilfsbuch für Metalltechniker, Berlin. – HARTMANN, Verzinnen, Verzinken u. s. w. Hartlebens Verlag. Wien-Leipzig 1924. – Korrosion und Metallschutz. Organ d. Reichsausschusses f. Metallschutz, Verlag Chemie, Berlin. – POLLIT, Die Ursachen und Bekämpfung der Korrosion. Verlag F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1926. – The making shaping and treating of steel, published by Carnegie Steel Comp., Pittsburg.

F. Markhoff (H. Stockmeier †).

Metanilgelb (*Geigy, I. G.*), extra ist der 1882 von HEPP erfundene saure Azofarbstoff aus Metanilsäure und Diphenylamin.

$NaO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH-C_6H_5$

Er ist in Wasser und Alkohol löslich und dient zum Färben von Wolle und Papier und für Lackfarben. *Ristenpart.*

Metanilsäure s. Bd. I, 471.

Methan, Grubengas, Sumpfgas, CH_4, ist ein farbloses Gas, das in reinem Zustande einen etwas lauchartigen Geruch zeigt. Über die physikalischen Konstanten des gasförmigen und des flüssigen Methans s. Bd. V, 526. Molekulare Verbrennungswärme 211,9 *Cal.* In Wasser ist Methan sehr wenig löslich, 1 *l* Wasser löst bei 20° etwa 22 cm^3 Methan (*B.* **34**, 1417 [1901]). Von rauchender Schwefelsäure wird es langsam absorbiert (R. A. WORSTALL, *Amer. Chem. Soc.* **21**, 246 [1899]). Es brennt mit kaum leuchtender Flamme. Im Gemisch mit Sauerstoff entzündet es sich erst bei 667°, schwerer als seine Homologen Äthan und Propan (V. MEYER und A. MÜNCH, *B.* **26**, 2429 [1893]). Bei Oxydation (mit $^1/_2$ *Vol.* Sauerstoff) bei 450–500° liefert es Wasser und Formaldehyd, der dann weiter zu CO, CO_2 und H_2O verbrannt wird. Die Umwandlung von Methan in Formaldehyd hat bis jetzt zu keinen technischen Erfolgen geführt. Über die diesbezügliche wissenschaftliche und Patentliteratur s. Formaldehyd, Bd. V, 418, 420, sowie EGLOFF und SCHAAD, Chemical Reviews **6**, 91, 138 [1929], die eine sehr gute Literaturzusammenstellung geben. Im Gemisch mit Luft ist Methan selbst bei Gegenwart katalytisch wirkender Metalle (z. B. Palladiumdraht bei 450°) weit schwerer verbrennbar als andere Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff (s. auch KUBOTA und JAMANAKA, Bull. chem. Soc. Japan **4**, 211 [1929]; Scient Papers Inst. physical. chem. Res. **14**, 26 [1930]; CAMBELL und GRAY, *Journ. Soc. chem. Ind.* **49**, 447 [1930]). Durch Chlor wird Methan in Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff übergeführt. Die Chlorierung wurde außerordentlich eingehend untersucht, weil man hoffte, auf diese Art Methylchlorid (Bd. **I**, 237) bzw. daraus Methanol (Bd. **VII**, 536), Chloroform (Bd. **III**, 368), Methylenchlorid (Bd. **VII**, 552) bzw. Formaldehyd (Bd. **V**, 422) in befriedigenden Ausbeuten gewinnen zu können. Alle diesbezüglichen Bestrebungen hatten aber bis jetzt keinen technischen Erfolg. Beim Behandeln von Methan mit Wasserstoff und Stickstoff im elektrischen Hochspannungslichtbogen entsteht Blausäure (A. V. LIPINSKI, *Ztschr. Elektrochem.* **1911**, 761).

Außerordentlich eingehend ist neuerdings die thermische Zersetzung des Methans untersucht worden. Alle diese Untersuchungen stützen sich auf die Beobachtungen von BERTHELOT (vgl. *Brennstoff-Chem.* **9**, 309 [1928]), der schon 1868 beobachtet hat, daß Methan in Acetylen, Benzol, Naphthalin u. s. w. verwandelt werden kann. Auch in den *E.P.* 258 608 bzw. *F.P.* 621 550 [1925] und *A.P.* 1 766 718 [1926] (s. auch Bd. **II**, 261) der *I. G.* sind Methoden zur Umwandlung von Methan in aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, angegeben.

Nach BONE und WHEELER (*Journ. chem. Soc. London* **81**, 536) bleibt Methan beim Erhitzen auf 480° unverändert, zerfällt aber bei 1000° fast vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff (ebenda **93**, 1206). Vgl. ferner MEYER und ALTMEYER, *B.* **40**, 2134; *Journ. f. Gasbel.* **52**, 166. Nach neueren Untersuchungen (s. auch R. NITZSCHMANN, Metallbörse **18**, 2025, 2081, 2136) verschiebt sich das Gleichgewicht $CH_4 \rightleftarrows C + 2 H_2 + 20540$ *Cal.* zugunsten der H_2-Bildung mit der Temperatur und ist bei 1000° zu 99,62% *H* und 0,38% CH_4 eingestellt. Bei Temperaturen über 1200° läßt sich die thermische Zersetzung von Methan auch in für technische Zwecke genügender Geschwindigkeit durchführen und für eine Herstellung von Wasserstoff und Ruß verwenden. Eine völlige Ausnutzung des Methans wird aber erzielt, wenn man Wasserdampf zufügt und die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren vornimmt: $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$. Das *CO* wird dann weiter bei niederer Temperatur, bei Gegenwart von Katalysatoren und Wasserdampf in CO_2 und H_2 verwandelt: $CH_4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 H_2$. (Vgl. Katalyse, Bd. **VI**, 442, sowie KLJUKWIN, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 3012.)

Nach den Untersuchungen von FRANZ FISCHER und Mitarbeitern (*Brennstoff-Chem.* **9**, 309 [1928]) entsteht beim Cracken von Methan im Porzellanrohr eine gewisse Menge Teer, der Benzol, Toluol, Naphthalin u. s. w. enthält. Diese Beobachtung wurde von WHEELER und WOOD (*Fuel* **7**, 735) bestätigt. Aus 28,3 m^3 Methan entstehen bei 1050° 0,9 *l* Benzol. Zum Cracken eignen sich Porzellan- oder Quarzröhren; jedoch muß Eisen ausgeschaltet werden. Nach STANLEY und NASH (*Journ. Soc. chem. Ind.* 48 T, 1) bilden sich bei dieser thermischen Zersetzung anscheinend intermediär Radikale CH_3—, CH_2=, $CH\equiv$, die sich weiter polymerisieren. Bei 1150° und einer Heizperiode von 0,6″ werden 11% des Methans in Leichtöle und Teer, 8,8% in Äthan und Acetylen und nur 6% in Wasserstoff verwandelt. Leichtöle entstehen etwa zu 4,8%.

Die Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Cracken von Methan unter Druck bei Gegenwart von Katalysatoren behandeln auch *E. P.* 255 493, *F. P.* 613 146 und die *Zus. P.* 31758, 32666 von SPINDLER; s. ferner Kohleveredlung, Bd. **VI**, 648, 649, 656 ff.

Die Umwandlung von Methan in Acetylen erfolgt in erhöhtem Maßstabe, wenn man Methan kurze Zeit sehr hohen Temperaturen aussetzt. Dies kann erreicht werden durch Behandeln von Methan im elektrischen Flammbogen (vgl. Bd. **IV**, 649). Bei der Funkenentladung (STANLEY und NASH, *Journ. Soc. chem. Ind.* 48 T, 238) werden 14,9% Acetylen, Spuren von Benzol sowie Kohlenstoff erhalten. Ausführliche Angaben über die Bildung von Acetylen aus Methan machen PETERS und MEYER (*Brennstoff-Chem.* **10**, 324 [1929]). Bei 50 *mm* Druck werden an einer Wolframspirale von 3000° und einer Erhitzungsdauer von 0,0001″ 66,5% Acetylen erhalten aus Kokereigas mit 25% CH_4, bei Atmosphärendruck sogar 86% mit einem Energieverbrauch von 7—8 kWh/m^3 C_2H_2 (K. PETERS, *Ztschr. angew. Chem.* **48**, 855 [1930]). FRANZ FISCHER und PETERS (ebenda **10**, 108) erhielten durch Glimmentladung aus 1 m^3 Methan 445 *l* Acetylen und 1335 *l* Wasserstoff. Vgl. auch *F. P.* 628 738 [1927] der *I. G.* sowie die neueste Zusammenstellung über dieses Gebiet nebst Literatur von F. FISCHER und H. PICHLER, *Brennstoff-Chem.* **11**, 507 [1930].

Vorkommen. Methan ist der wesentlichste Bestandteil vieler natürlicher Gasquellen, s. Erdgas (Bd. **IV**, 483). Das Gas, welches in den Höhlungen der Steinkohlenflöze eingeschlossen ist, enthält neben Stickstoff 80—90% Methan. Deshalb ist dieses der Grubenluft beigemengt (Grubengas). Nach TECLU (*Journ. prakt. Chem.* [2] **75**, 212) beträgt die untere Explosionsgrenze eines Methan-Luft-Gemisches 3,20—3,67%, die obere 7,46—7,88% CH_4. Entzünden sich größere Mengen von Grubengas aus irgend einem Grunde, so enstehen die „feurigen Schwaden“; mischt sich das Gas mit Luft, so bilden sich beim Entzünden die „schlagenden Wetter“. Methan entsteht vielfach durch Fäulnis organischer Substanzen. Es bildet sich daher aus dem Bodenschlamm der Sümpfe (1778 von VOLTA entdeckt), ferner bei der Reinigung der Abwasser mit belebtem Schlamm (Bd. **I**, 73 ff.). Das so aus Faulschlamm gewonnene Methan hat nach der Entfernung der Kohlensäure einen Heizwert von 7500—8200 *W. E.* und wird entweder verdichtet oder den Gaswerken zugeführt (*Gas- und Wasserfach* **68**, 772 [1925]); s. auch *D. R. P.* 290 126. Methan entsteht hierbei durch cellulosevergärende Bakterien (s. Mykologie, technische), daher wohl sein Vorkommen in den Darmgasen sowie in den Blutgasen (ST. MARTIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 83 [1894]) und der Respirationluft von Tieren, die man mit Cellulose gefüttert hat (B. TACKE, *B.* **17**, 1827 [1884]).

Künstliche Bildungsweisen. Methan entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen. Deshalb ist es ein Hauptbestandteil (20—35%) des Kokerei-

gases (Bd. VI, 706), aus dem es auch durch Tiefkühlung und fraktionierte Kondensation an einigen Stellen gewonnen wird, sowie des Leuchtgases (Bd. VII, 314).

Reines, von anderen Gasen freies Methan für wissenschaftliche Zwecke (s. darüber auch MOSER, Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920) kann man auf verschiedenen Wegen bereiten, am bequemsten aus Methyljodid, dessen Magnesiumverbindung bei der Zersetzung mit Wasser (TISSIER und V. GRIGNARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 835 [1901]; L. TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 391 [1902]) oder Salmiaklösung (J. HOUBEN, *B.* **38**, 3020 [1905]) es entbindet oder das mit verkupfertem Zink in alkoholischer Lösung zu dem Kohlenwasserstoff reduziert wird (J. H. GLADSTONE und A. TRIBE, *Journ. chem. Soc. London* **45**, 154 [1884]). Destilliert man 1 Tl. Natriumacetat mit 5 Tl. Natronkalk, so zerfällt die Essigsäure im wesentlichen in CO_2 und Methan, das von geringen Mengen Aceton durch Waschen mit Wasser, von Äthylen durch Behandlung mit *konz.* Schwefelsäure befreit wird, aber noch bis 8% Wasserstoff beigemischt enthält. Aluminiumcarbid liefert bei der Zersetzung mit Wasser Methan (H. MOISSAN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **119**, 17 [1894]). Erwähnt sei ferner die von BERTHELOT (*Compt. rend. Acad. Sciences* **43**, 236) 1856 aufgefundene Darstellung aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, deren Gemisch man über glühendes Kupfer leitet: $CS_2 + 2 H_2S + 8 Cu = CH_4 + 4 Cu_2S$.

Von technischem Interesse schien eine Zeitlang die Synthese des Methans aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Sie erfolgt unter dem Einfluß elektrischer Entladungen (B. C. BRODIE, *A.* **169**, 270 [1873]), aber zweckmäßiger bei etwa 250° bei Gegenwart von frisch bereitetem, fein verteiltem Nickel (P. SABATIER und J. B. SENDERENS, *Comp. rend. Acad. Sciences* **134**, 514, 689 [1902]): $CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$ (+ 51100 *Cal.*). Über die Patent- und sonstige Literatur s. Katalyse, Bd. VI, 442, 443. Hingewiesen sei noch auf die Arbeit von BAHR (*B.* **61**, 2465), der als Zwischenprodukt Nickelcarbid Ni_3C annimmt: $Ni_3 + CO = Ni_3C + O$; $Ni_3C + 2 H_2 = CH_4 + Ni_3$. Wenn auch diese Synthese zur technischen Herstellung von Methan aus CO kaum mehr in Frage kommt, so ist sie doch in technischer Hinsicht insofern von Bedeutung, als sie die Möglichkeit gibt, den für die Ammoniaksynthese benutzten Wasserstoff aus Koksofengas noch von den letzten Spuren des CO mittels eines Ni-Katalysators zu befreien (vgl. Bd. I, 403). Auch für die Entgiftung des Leuchtgases (Bd. VII, 341) kann diese Reaktion benutzt werden (H. KEMMER, *Gas- und Wasserfach* **1929**, 744). Über die Verwendung der SABATIER-SENDERENS-Synthese zur Erhöhung der Heizkraft des Wassergases s. d.

Verwendung. Außer der Gewinnung von Ruß (Bd. IV, 490, VI, 639) aus Erdgas und der Bildung von Wasserstoff aus den methanhaltigen Anteilen des Kokereigases (s. Bd. VI, 707 sowie oben) ist es bis jetzt nicht gelungen, das in großen Mengen zur Verfügung stehende Methan auf chemischem Wege zu verwerten. Trotz der vielen Arbeiten ist weder seine Überführung in Formaldehyd, Methanol, Benzol oder leichte Kohlenwasserstoffe technisch rentabel. Aussichtsreicher erscheinen dagegen die Verfahren, Methan in Acetylen zu verwandeln und dieses weiter zu verarbeiten. Dank den Bemühungen von BRONN (Bd. VI, 706, 707) werden geringe Mengen von Methan für autogene Metallbearbeitung und zum Löten (Apparatebau **41**, 103) benutzt. Insbesondere haben sich hierbei Gemische von Methan mit Wasserstoff zum Autogenschneiden von Eisen, zum Schweißen von Aluminium und zum Löten von Rotguß, Blei u. s. w. bewährt (BRONN, *D. R. P.* 458 125, 494 301; Chemische Fabrik **1928**, 569). Die in Europa bis Ende 1930 errichteten Anlagen zur Zerlegung der Koksofengase nach BRONN-CONCORDIA-LINDE unter Berücksichtigung auch der von der SOC. DE L'AIR LIQUIDE erbauten Anlagen können mindestens 800 Million. m^3 Methan im Jahre abgeben; dieses Methan ist völlig frei von jeglichen Schwefelverbindungen. Zur Zeit wird es fast ausschließlich zur Beheizung der Koksofenbatterien und metallurgischer Öfen (SIEMENS-MARTIN-Öfen und Schweißöfen der Walzwerke) benutzt. Dieses Methan läßt sich ausgezeichnet als Treibmittel für Lastkraftwagen und Autobusse in einem Umkreis von etwa 100 *km* der Gaszerlegungsanlagen verwenden. 1 m^3 Methan entspricht in den gebräuchlichen Motoren 1 *kg* Benzin oder Benzol. An den Motoren braucht nicht das Geringste geändert zu werden (BRONN, „Autotechnik" **11**, Nr. 17 [1922]; Jahrb. d. Brennkrafttechnisch. Ges. **1928**, 40; *E. P.* 320 863). Nur der Vergaser ist durch ein Gas-Luft-Mischventil nach *D. R. P.* 502 966 der CONCORDIA-BERGBAU A.-G. zu ersetzen (s. auch Motortreibmittel, Bd. VII, 721).

F. Ullmann.

Methanol, Methylalkohol, CH_3OH wurde im Holzessig zuerst 1661 von BOYLE beobachtet, 1834 von DUMAS und PÉLIGOT isoliert und 1857 von BERTHELOT durch Verseifen von Methylchlorid hergestellt. Es ist eine wasserhelle, mit Wasser, Äthylalkokol, Äther, Chloroform u. s. w. in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, die wie Äthylalkohol riecht.

Physikalische Eigenschaften: D_{15}^{15} 0,79647. D_{15}^{15} wässeriger Lösungen (DOROSZEWSKI, ROSHDESTWENSKI, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **41**, 977 [1909]; *Chem. Ztrlbl.* **1910**, I, 155):

Gew.-% Methylalkohol	Spez. Gew.	Gew.-% Methylalkohol	Spez. Gew.	Gew.-% Methylalkohol	Spez. Gew.	Gew.-% Methylalkohol	Spez. Gew.
1	0,99814	30	0,95449	60	0,89859	90	0,82468
5	0,99116	35	0,94653	65	0,88739	95	0,81070
10	0,98327	40	0,93802	70	0,87584	100	0,79647
15	0,97603	45	0,92896	75	0,86376		
20	0,96899	50	0,91932	80	0,85122		
25	0,96192	55	0,90918	85	0,83815		

Dampfspannung in *mm Hg* bei:

− 20°	6,3 *mm*	+ 10°	50,1 *mm*	+ 40°	243,5 *mm*	+ 80°	1238,5 *mm*
− 10°	13,5 „	+ 20°	88,7 „	+ 50°	381,7 „	+ 100°	2405,1 „
+ 0°	26,8 „	+ 30°	150,0 „	+ 60°	579,9 „	+ 150°	9361,1 „

Kp_{763} 64,8°. Über die Kochpunkte und die Dampfspannung wässeriger Methanollösungen s. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys.-chem. Tabellen [1923] Bd. II, 1398 ff., ferner DOROSZEWSKI, POLIANSKI, *Ztschr. physikal. Chem.* **73**, 192, [1910], und R. BAYER, Beiträge zur Kenntnis des Dampfdruckes binärer und ternärer Systeme (Diss. Karlsruhe 1926), sowie BREDIG und BAYER, *Ztschr. physikal. Chem.* **129**, 1 [1927].

Aus der folgenden Tabelle (nach BERGSTROM) kann der Methanolgehalt siedender wässeriger Methanollösungen (von 1 bis 100%) in der Flüssigkeit (I) und im Dampf (II) (in *Gew.-%*) ersehen werden (die Zahlen in Klammern unter II sind die entsprechenden Siedepunkte):

I	II	I	II	I	II	I	II
0,1	0,75	7,0	36,3	35,0	75,3	75,0	91,4
0,5	3,8	8,0	39,7	40,0	77,8 (78,7°)	80,0	93,0 (69,7°)
1,0	7,4	9,0	43,1	45,0	80,1	85,0	94,8
2,0	14,8	10,0	46,8 (90,9°)	50,0	82,3 (76,4°)	90,0	96,6 (76,2°)
3,0	18,8	15,0	57,0	55,0	84,3	95,0	98,3
4,0	23,8	20,0	63,8 (85°)	60,0	86,0 (74°)	100,0	100,0 (65,0°)
5,0	28,8	25,0	68,8	65,0	87,8		
6,0	32,6	30,0	72,3 (81,4°)	70,0	89,6 (71,8°)		

Schmelzp. −97 bis −95°. Kritische Temperatur 241,9°, kritischer Druck 69,7 *Atm.* Spezifische Wärme des Dampfes (c_p) bei 101—223° 0,458 *Cal/g*; der Flüssigkeit (zwischen 18 und 100°) 0,658 *Cal/g* (vgl. auch DOROSZEWSKI, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **41**, 958 [1909]; C. **1910**, I, 156). Verdampfungswärme bei 64,86° 263,4 *Cal/g.* Verbrennungswärme (bei konstantem Volum) für flüssiges Methanol 5401 *Cal/g,* (W. A. ROTH), für dampfförmiges (20°) 5685 *Cal/g.* Brechungsexponenten wässeriger Lösungen s. DOROSZEWSKI, DWORZANCZYK, ebenda **41**, 951 [1909]. Dissoziationskonstante: BJERRUM, UNMACK u. ZECHMEISTER, Kongl. Danske Vidensk. Medd. **5**, Nr. 11, S. 1.

Methanol ist giftig; schon die Einwirkung mäßiger Mengen kann zu Erblindung und Tod führen. Die Gefahr der Verwechslung von Methylalkohol mit Äthylalkokol, die durch die Bezeichnung Methylalkohol noch gesteigert wird, hat zur fast allgemeinen Einführung der wissenschaftlichen Benennung Methanol (an Stelle von Methylalkohol) geführt. Die toxische Wirkung des Methanols ist ihrem Wesen nach noch nicht aufgeklärt; jedenfalls wirkt es ähnlich wie anorganische Gifte und beeinflußt vor allem das vegetative Nervensystem, wobei seine Schwerverbrennbarkeit im Organismus besonders schädlich wirkt. Nach neueren

Untersuchungen (vgl. z. B. EGG, Schweiz. Mediz. Wochenschr. 57, 5 [1927]; REIF, *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **51**, 262 [1926]) ist die früher allgemein verbreitete Ansicht, nur die Verunreinigungen des Methanols seien giftig, nicht richtig. Allerdings scheinen individuelle Disposition und Gewöhnung in manchen Fällen eine wesentliche Rolle zu spielen (vgl. LEO, *Biochem. Ztschr.* **191**, 423 [1927]).

Gewinnung. Methanol kann auf folgenden Wegen gewonnen werden:

1. aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Rohholzessig; 2. aus Lignin; 3. aus Formiaten durch thermische Zersetzung; 4. durch Synthese, u. zw. *a)* aus Methan über Methylchlorid, das verseift wird; *b)* aus Kohlenoxyd (oder Kohlendioxyd) durch katalytische Druckhydrierung. Von diesen Verfahren haben technische Bedeutung bisher nur 1) und 4*b)* erlangt.

1. Methanol aus Holzessig. Rohholzessig (vgl. Holzverkohlung, Bd. VI, 188) enthält, je nach der Natur des Holzes, aus dem er hergestellt wurde, etwa 1,5—3% „Holzgeist"-Bestandteile, d. h. Methanol im Gemisch mit Aceton und anderen Ketonen, Methylacetat und anderen Estern, Allylalkohol, Acetaldehyd und anderen Aldehyden u. s. w. Je nach dem Grade der Reinigung dieses methanolhaltigen Gemisches spricht man von „Rohholzgeist" und „Holzgeist". Man bewertet den Rohholzgeist meist nur durch Ermittlung des *spez. Gew.* (Spindelung mittels eines Alkoholometers), wobei dann nur der Gehalt an Methanol und Aceton richtig erfaßt wird. Der in den Holzverkohlungsanlagen erzeugte Rohholzgeist wird in periodisch oder neuerdings meist in kontinuierlich arbeitenden Rektifikationsapparaten in seine Bestandteile zerlegt und auf Methanol verarbeitet. Bei der periodischen fraktionierten Destillation wird der Rohholzgeist zunächst mit Wasser auf etwa 20—25 *Vol.-%* verdünnt und gegebenenfalls mit Kalkmilch versetzt; dann wird als erstes Produkt Acetaldehyd bzw. ein acetaldehydreicher Vorlauf abdestilliert, während die folgenden Fraktionen (50—60°) hauptsächlich Methylacetat und Aceton und nur wenig Methanol enthalten. Für diesen „Vorlauf" ist charakteristisch, daß er beim Schütteln mit Natronlauge (*D* 1,3) eine mehr oder weniger beträchtliche Abscheidung gibt. Wenn das Destillat sich mit $NaOH$ mischt, wird ein „Mittellauf" aufgefangen, der hauptsächlich Methanol und nur wenig Aceton enthält. Zeigt das Alkoholometer einen Rückgang des spezifischen Gewichtes des Destillats an, so beginnt als „Nachlauf" ein im wesentlichen aus Methanol, Allylalkohol, Holzgeistöl und Wasser bestehendes Gemisch überzugehen. Der Vorlauf liefert nach nochmaliger Destillation, eventuell unter Zusatz von Mineralsäure, ein vielverwendetes Lösungsmittel („Acetonersatz") sowie den zum Vergällen von Spiritus dienenden „Denaturierungsholzgeist". Der „Mittellauf" ergibt bei nochmaliger fraktionierter Destillation als Mittelfraktion reines Methanol. Aus dem „Nachlauf" wird bei der weiteren Rektifikation eine stark methanolhaltige Mittelfraktion erhalten, die zusammen mit dem bei der ersten Destillation anfallenden „Mittellauf" weiter verarbeitet wird, sowie eine viel Allylalkohol enthaltende Endfraktion, deren klare wässerige Schicht in den Denaturierungsholzgeist aus dem ersten „Vorlauf" gegeben wird, während ihre ölige Schicht durch Wasser auf Allylalkohol und Holzgeistöl aufgearbeitet wird.

Bei der Verwendung von kontinuierlich arbeitenden Rektifizierapparaten wird zunächst in einer Rektifikationskolonne eine Trennung des Rohholzgeistes in Methanol, Allylalkohol, „Öle" und Wasser einerseits, Acetaldehyd, Methylacetat und Aceton andererseits vorgenommen. Das unten aus der Kolonne austretende methanolhaltige Gemisch wird dem oberen Boden einer zweiten Kolonne zugeführt; hier wird das Methanol von dem unten aus der Kolonne abfließenden Allylalkohol und Wasser getrennt und schließlich noch einer kontinuierlichen Nachrektifikation unterworfen. Man erhält also auf diese Weise im wesentlichen dieselben Endprodukte wie bei der diskontinuierlichen Rektifikation.

Über die zahlreichen Varianten der Aufarbeitung von Rohholzessig auf Holzgeist bzw. Methanol sowie über neuere Apparaturen hierfür ist Näheres zu finden in: BUNBURY-ELSNER, Die trockene

Destillation des Holzes (Berlin 1925), S 215ff, und G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte (Dresden 1927), S 103ff

Die nasse Verkohlung von Holzabfällen in konzentrierten Salzlosungen hat sich SCHWALBE schützen lassen (*Schweiz. P.* 112176 [1925]). Darnach soll man bei diesem Verfahren aus Kiefernholzabfällen 2% Holzgeist erhalten. Nach neueren Angaben (*Ztschr. angew Chem.* 42, 385 [1929]) soll die „Naßverkohlung", die angeblich in Amerika schon großtechnisch ausgeführt wird, Ausbeuten von etwa 1,2% Holzgeist (aus Laubholz) liefern.

2. Da das bei der Holzverkohlung erhaltene Methanol aus den Methoxylgruppen des Lignins stammt – HEUSER und BROTZ erhielten bei der trockenen Destillation von Aspen- und Fichtenholzlignin etwa 0,85% Methanol (*Papierfabrikant* 23, 69 [1925]), SZELENYI und GÖMORY (*Brennstoff-Chem* 9, 73 [1928]) aus Eichen- und Buchenholzlignin um 66% hohere Ausbeuten –, ist auch der Vorschlag gemacht worden, Lignin durch Trockendestillation auf Methanol zu verarbeiten; vgl HEUSER und SCHMELZ, Cellulosechemie 1, 49 [1920], HEUSER, *D. P. a* H 75167 [1918] (zurückgezogen) und *D R. P.* 332298 [1919], s. auch SUCHY-WERKE A.-G. und DEMUTH, *O. P.* 89198 [1918] Praktische Erfolge sind allen diesen Vorschlagen bisher nicht beschieden gewesen

Mehrfach ist auch versucht worden, den Ligningehalt der Zellstoffablaugen zur Methanolgewinnung nutzbar zu machen Hier sind zu nennen Verfahren von STREHLENERT (*D. R. P* 266096, [1912], 308144 [1917], 310819 [1918], vgl. auch Svensk Kem. Tidskr 32, 21 [1920]), der eingedampfte Sulfitablaugen unter Druck verkohlt, von SCHWALBE (*D. R P.* 428206 [1924]), der von Sulfitkohle, Torf u s w. aufgesaugte Sulfitablauge, gegebenenfalls mit Zusatzen von Sauren oder Salzen unter Abdestillieren eines Teiles der Flussigkeit auf etwa 180° erhitzt, und von RINMAN (*D. R. P.* 269994 [1913], 270929 [1911], 285752 [1914], 298734 [1616], 313007 [1916], 313607 [1915], 344706 [1918], 431217 [1924] und zahlreiche Abhandlungen im *Papierfabrikant*, 1921–1925), der Natron- oder Sulfatcelluloseablaugen eindickt, mit Basen, z B. Kalkhydrat, versetzt und zweckmaßig in dunnen Schichten der Trockendestillation unterwirft. Sulfitablaugen werden nach RINMAN mit Kalkhydrat unter Druck gekocht, wobei eine Fallung entsteht; die Losung wird mit Kalkhydrat eingedampft und trocken destilliert, wobei neben Aceton, Athylalkohol u. s w. Methanol erhalten wird.

Aus dem bei der Holzhydrolyse (Bd I, 709) anfallenden Lignin soll man nach *D. R. P.* 484167 [1925] der HOLZHYDROLYSE A.-G. Methanol gewinnen konnen, wenn man dieses (oder auch Ligninverbindungen) in Gegenwart von Wasser ohne Erwarmen mit Chlor behandelt und das Produkt der Chlorierung dann mit Wasserdampf destilliert

3 Aus Formiaten laßt sich Methanol (neben Aceton, Formaldehyd und anderen Verbindungen) durch thermische Zersetzung erhalten (vgl. K A HOFMANN und Mitarbeiter, *B.* 49, 309 [1916]; 51, 1414 [1918); auch HOFMANN, *D R P* 316216 [1917]) Die *BASF* (*D R P.* 362536 [1920]) will Kohlenoxyd unter Druck bei 120–250° auf eine basische Lithiumverbindung einwirken lassen und das gebildete Lithiumformiat nach dem Trocknen bei 380–400° im Vakuum zersetzen. FRANZ FISCHER, TROPSCH und SCHELLENBERG geben an (Ges. Abh z Kenntn d. Kohle 6, 355 [1921]), daß man bei der Zersetzung von Bariumformiat bei 350–375° eine Methanolausbeute von etwa 69% der theoretisch moglichen erhalte. Etwas schlechter sind die Ausbeuten aus Calciumformiat (etwa 50%), bedeutend schlechter die aus Lithiumformiat. Aus Ameisensaureestern, insbesondere Methylformiat, laßt sich nach Vorschlagen von CHRISTIANSEN (*D. R P.* 369574 [1919]) und der SOC CHIM. DES USINES DU RHÔNE (*F. P.* 581175 [1923]) Methanol durch Hydrierung gewinnen. Diese Verfahren bilden den Übergang zu den eigentlichen synthetischen Herstellungsmethoden, die vom Kohlenoxyd ausgehen.

4. Synthetisches Methanol. *a)* Die schon 1857 von BERTHELOT ausgeführte Synthese des Methanols aus Methan – über Methylchlorid – hat sich nicht zu einem technisch brauchbaren Verfahren ausbilden lassen, obwohl das reichliche Vorkommen des – als Erdgas, in Kokereigasen u. s. w. – verfügbaren Ausgangsproduktes der Technik günstige Aussichten zu eröffnen schien. Daß diesem Verfahren bisher ein fabrikatorischer Erfolg versagt blieb, ist teils auf wirtschaftliche Gründe, teils auf die Kompliziertheit der Chlorierungsreaktion zurückzuführen. Die Chlorierung des Methans (vgl. z. B FRYDLENDER, Rev. Prod chim. 28, 433, 469 [1925]; SCHLEEDE und LUCKOW, *B.* 55, 3710 [1922]; *Ztschr. angew Chem.* 33, II, 456 [1920]; MARTIN und O. FUCHS, *Ztschr. Elektrochem.* 27, 150 [1921]) führt nicht nur zu Methylchlorid, sondern liefert neben diesem Produkt noch andere Chlorierungsprodukte, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, deren Aufarbeitung Schwierigkeiten bereitet. Im allgemeinen kommen Reaktionstemperaturen von 300–500° in Betracht; CH_4 wird meist in großem Überschuß angewandt; als Katalysatoren werden vorgeschlagen: poröse Stoffe, wie Holz oder Tierkohle, Chloride, wie $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $CuCl_2$, $CaCl_2$ u. s. w. Von den zahllosen Patenten, welche die Chlorierung (oder Bromierung) von Methan unter Wärmezufuhr und die Aufarbeitung der Halogenierungsprodukte und die Verseifung des Methylchlorids behandeln, konnen hier nur die wichtigsten Erwähnung finden (vgl. Tabelle I).

Tabelle I.

	a) Methanhalogenierung.
D. R. P. 422 350 [1916]	*Scheideanstalt* Einer Mischung des Cl_2 mit einem Teil des anzuwendenden CH_4 wird die erforderliche Wärme durch den übrigen Teil des anzuwendenden CH_4 zugeführt.
„ „ „ 362 142 [1920]	*M. L. B.* bzw. *I. G.* Zerlegung der Halogenierungsprodukte durch Auswaschen der Dämpfe der *Cl*- bzw. *Br*-Methane mit flüssigem höher chlorierten bzw. bromierten Methan und Trennung der Reaktionsprodukte von der Waschflüssigkeit durch fraktionierte Destillation.
„ „ „ 486 952 [1922]	*M. L. B.* bzw. *I. G.* Gemische von CH_4, O_2 und HCl, gegebenenfalls in Form von Dämpfen wässeriger HCl, werden über einen geeigneten Katalysator bei 300—550° geleitet.
„ „ „ 292 089 [1914]	A. Hochstetter Chlorieren mit Phosgen (statt Cl_2) in Gegenwart von Katalysatoren.
„ „ „ 378 137 [1920] *Ö. P.* 96 825 [1923] *A. P.* 1 723 442 [1929]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Verdünnen des Reaktionsgemisches mit (ev. überhitztem) Wasserdampf; Erdalkalihalogenide als Katalysatoren.
Ö. P. 106 241 [1926] (*Zus. P.* zu 96 825)	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Der zur Verhütung von Explosionen und Nebenreaktionen erforderliche Wasserdampf wird ganz oder zum Teil während der Chlorierung erzeugt, z. B. durch Oxydation des bei der Chlorierung abgespaltenen H_2 mit Luft.
D. R. P. 393 550 [1921]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Chlorieren von CH_4 mit Cl_2 durch Einleiten beider Gase in Schmelzflüsse von ev. katalytisch wirkenden Salzen, wie z. B. $CaCl_2$.
„ „ „ 425 610 [1922] *Ö. P.* 99 679 [1924]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Von HCl und höheren Chlorierungsprodukten im wesentlichen befreite Methanchlorierungsprodukte werden zwecks Auswaschens von CH_3Cl ev. unter Druck und Kühlung mit $CH_3 \cdot OH$ behandelt, das CH_4 nicht absorbiert.
D. R. P. 437 450 [1922] *Ö. P.* 98 700 [1924] *A. P.* 1 677 831 [1928]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Chlorieren von CH_4 — ohne freies Cl_2 — mit dampfförmigem $SbCl_5$ mit oder ohne Katalysatoren.
D. R. P. 477 494 [1921]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. Chlorieren von CH_4 mit Cl_2 bei etwa 400° mit oder ohne Katalysatoren unter Zusatz von HCl und ev. Wasserdampf; Zufuhr der erforderlichen Wärme mit dem Verdünnungsmittel.
„ „ „ 478 083 [1923] *Ö. P.* 108 424 [1927]	Holzverkohlungs-Industrie A. G. bzw. Gremli Chlorierung von CH_4 mit Cl_2 unter Zusatz von O_2, ev. mit Verdünnungsmitteln, wie Wasserdampf, N_2, CO_2 u. s. w., mit oder ohne Katalysatoren (Kohle, Chloride des *Fe, Cu, Tl,* der Erdalkalien und der seltenen Erden).
„ „ 108 421 [1927]	Gremli Chlorieren von CH_4 mit HCl und O_2 bei 300—650° unter Regelung des *O*-Zusatzes und der Gasgeschwindigkeit; ev. Katalysatoren: Kohle, Chloride des *Fe, Cu, Tl,* der Erdalkalien und der seltenen Erden; ev. Verdünnungsmittel, z. B. Wasserdampf.
A. P. 1 111 842 [1914] *F. P.* 474 741 [1914]	Lacy bzw. Weickel Chlorierung bei 400°; mehr als theoretische Menge CH_4; Quarzgefäße, Entfernung der gebildeten HCl mit H_2O; Abscheidung von CH_3Cl aus dem getrockneten Restgas durch Abkühlen unter Druck.
F. P. 489 768 [1918] „ „ 20 999 [1918] (*Zus. P.*)	Le Floch Einwirkung von Cl_2 auf Steinkohlendestillationsgase in Gegenwart von Holz- oder Tierkohle; theoretische Cl_2-Mengen; 200—250°.
A. P. 1 262 769 [1918]	Metals Research Co. bzw. Garner & Clayton Chlorierung bei 300° in Gegenwart von Holzkohle.
E. P. 157 253 [1918] *F. P.* 529 383 [1921]	J. Pfeiffer und N. Mauthner CH_4 und Cl_2 werden in geeigneten Mengenverhältnissen bei 150—500° in Gegenwart von Metallen oder Metallsalzen als Katalysatoren (z. B. *Fe-, Cu-, Sb*-Salzen) zur Reaktion gebracht.
A. P. 1 455 508 [1918]	Riesenfeld Apparatur.
D. R. P. 330 642 [1917]	Schroeter Man leitet CH_4 + Brom über Katalysatoren, insbesondere *Fe,* oberhalb 200°.

	b) Verseifung von Methylchlorid.
F. P. 528 344 [1920]	CRIQUEBOEUF und GILLET Verseifung von CH_3Cl bei 300–500° mit überschüssigem Wasserdampf ohne Druck; kurze Erhitzungsdauer; Abschrecken der dampfförmigen Reaktionsprodukte.
D. R. P. 391 070 [1914] *Schweiz. P.* 69 337 [1914]	*Scheideanstalt* bzw. LACY Verseifung von CH_3Cl durch Erhitzen mit Wasser und säurebindenden Stoffen unter Druck oberhalb 100°; innige Berührung der Komponenten; kontinuierliche Zufuhr von CH_3Cl.
D. R. P. 367 204 [1920]	DEUTSCHE PETROLEUM A. G. Methanolgewinnung durch Einleiten von CH_3Cl in geschmolzene Gemische von Alkaliacetaten, -formiaten u. s. w. und Verseifung der Ester durch Gemische der entsprechenden Alkalilaugen.
„ „ „ 361 042 [1920]	*M. L. B.* Verseifung von CH_3Cl durch säurebindende Mittel unter Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Aminbasen oder deren Salze.
„ „ „ 421 789 [1920]	*M. L. B.* Dem Verseifungsmittel werden bei Gegenwart von Wasser Katalysatoren zugesetzt; insbesondere *Cu*-Salze.
E. P. 227 475 [1924]	TH. GOLDSCHMIDT A. G. Zerlegung des Gemisches von Chlorierungsprodukten: Durchleiten durch Kalkmilch, wobei $CH_3 \cdot OH$ im Verseifungsgefäß zurückbleibt, Abtrennen des CH_3Cl durch Abkühlen unter konstant gehaltenem Druck, Rückführung des CH_4 enthaltenden Restgases in den Prozeß.
Ö. P. 89 925 [1921] *A. P.* 1 181 697 [1916]	HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G. bzw. SZARVASY Verseifung von CH_3Cl u. s. w. mit Alkalilaugen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, wobei die Apparateteile im Reaktionsraum mit einer Schicht Alkalilauge bedeckt werden.
„ „ 1 566 818 [1925]	KARPEN & BROTHERS bzw. CARTER & COXE Verseifung von CH_3Cl u. s. w. mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten oder Erdalkalihydroxyden, Wasser und geringen Mengen Alkohol bei 100° unter Druck; zeitweise Entfernung des Alkohols aus dem Reaktionsgemisch, so daß dieses weniger als 20% Alkohol enthält.
„ „ 1 379 362 [1921]	RIESENFELD bzw. CHEMICAL FOUNDATION INC. Überführen von CH_3Cl in wasserfreier alkoholischer Lösung in Dimethyläther durch Erhitzen unter Druck mit kaustischem Alkali, Abtrennen des Dimethyläthers vom unveränderten CH_3Cl durch Entspannung, Umwandlung des Dimethyläthers in $CH_3 \cdot OH$ durch wiederholte Hydrolyse in Gegenwart freier Mineralsäure.

Neben der thermischen Halogenierung des Methans ist auch die Chlorierung bei niedrigen Temperaturen unter dem Einfluß des Lichtes (vgl. ADAM, Die Lichtchlorierung von Methan und Chlormethyl, Diss., Freiburg 1919) sowie dunkler elektrischer Entladungen (SZARVASY, *D. R. P.* 336 205 [1918]), ultravioletter und anderer Strahlen untersucht und patentiert worden. (Literatur: BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte, S. 148.)

b) Die Methanolsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff hat ihren Ausgang von der im *D. R. P.* 293 787 [1913] sowie den *Zus. P. D. R. P.* 295 202 und 295 203 [1913] der *BASF* (MITTASCH u. CHR. SCHNEIDER; s. *A. P.* 1 201 850) niedergelegten Beobachtung genommen, daß Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Katalysatoren nicht Methan liefern, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren (vgl. hierzu „Kohleveredlung", Bd. VI, 643). PATART machte dann, ausgehend von theoretischen Überlegungen, in seinem *F. P.* 540 543 vom 19. August 1921 Angaben[1] über die Bedingungen, unter denen sich die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren

[1] PATART hat in seinem *F. P.* 540 543 nur auf die Möglichkeit einer Methanolsynthese durch Hochdruckkatalyse hingewiesen, ohne die Arbeitsbedingungen genau anzugeben. Er betont selbst in seinen interessanten Ausführungen (*Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale* **1925**, 151) den hypothetischen Charakter der Grundlagen seines Patentes. Methanol wurde von ihm tatsächlich (ebenda S. 153) erst im Jahre 1923 erhalten. Vgl. auch die Angaben von E. BIRK und NITZSCHMANN, Metallbörse **1929**, 1350 ff.

F. Ullmann.

im Sinne der vorzugsweisen Bildung von Methanol beeinflussen läßt. Hierzu sind außer geeigneten Katalysatoren erforderlich: ein Überschuß des Wasserstoffes über das Kohlenoxyd, Temperaturen von 300—600° und Drucke von 300—500 *Atm.*

Im Jahre 1923 ist es dann der *BASF* gelungen, Methanol als Hauptprodukt bzw. als einziges Produkt der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Katalyse im Großbetriebe zu erhalten, wobei sie durch ihre bei der Ammoniaksynthese gewonnenen Erfahrungen auf dem Gebiete der Katalysatoren und der technischen Beherrschung von Gasreaktionen unter hohem Druck unterstützt wurde. Hierbei war neben einem höheren Anteil von Wasserstoff im Gas gegenüber den früheren Arbeiten (*D. R. P.* 293 787 *BASF*), also Bedingungen, die PATART (s. o.) vorausgesagt hat, vor allem eine weitgehende Fernhaltung von Eisen wichtig, u. zw. sowohl im Katalysator wie in der Apparatur und hinsichtlich des Gases (Fernhaltung oder Befreiung von Eisencarbonyl) (s. *F. P.* 571 355, 575 913 und 585 169, *A. P.* 1 569 775, sämtlich von 1923). Als Kontaktmassen haben sich vor allem Mischkatalysatoren, insbesondere ein Zinkoxyd-Chromoxyd-Kontakt, bewährt (*D. R. P.* 415 686 vom 24. Juli 1923, MITTASCH, PIER und WINKLER). — Über Prioritätsfragen s. *Chemische Ind.* **1925**, 359; *Chem.-Ztg.* **49**, 463, 564 [1925]; *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 546 [1925]; **40**, 164 und 166 [1927]; *Brennstoff-Chem.* **4**, 276 [1923]; *Journ. Ind. eng. Chem.* **17**, 430, 772 [1925]; *Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale* **124**, 141 [1925]; Metallbörse **1929**, 1350 ff. — Später hat auch PATART eine Versuchsanlage in Betrieb genommen. — Heute sind außer der *I. G.*-Fabrik in Leuna, die seit 1923 ohne Störung läuft, eine Reihe von Methanolfabriken in verschiedenen Ländern in Betrieb oder im Bau, so daß eine reichliche Versorgung des Marktes mit synthetischem Methanol gesichert ist.

Sowohl die wissenschaftliche wie die Patentliteratur über die Hochdrucksynthese des Methanols ist — entsprechend der intensiven Forschungsarbeit auf diesem Gebiete — außerordentlich umfangreich.

In Tabelle II (S. 542—548) sind die wichtigeren Patente auf diesem Gebiete zusammengestellt. Die wissenschaftlichen Arbeiten über das Gleichgewicht

$$CO + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 23\ Kcal.$$

sind im Kapitel „Katalyse“ (vgl. Bd. VI, 443) schon größtenteils angeführt worden.

Unter den für die Methanolsynthese in Betracht kommenden Katalysatoren scheinen neben Zinkoxyd + Chromoxyd auch Gemenge von Kupfer- und Zinkoxyd bevorzugt zu werden. Dieser letztere Katalysator arbeitet schon bei 230—250° gut, ist aber weniger haltbar als der erste. Die Art der Herstellung beeinflußt die Wirksamkeit der Katalysatoren beträchtlich. Ferner erhöht der Zusatz kleiner Mengen weiterer Stoffe, „Aktivatoren“ (z. B. Manganoxyd), die Aktivität der Katalysatorgemische oft außerordentlich. Für die Herstellung der Katalysatoren sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, z. B. Fällen und Entwässern von Hydroxyden oder Carbonaten, Zersetzen von Nitraten, Chromaten, Formiaten, Acetaten, Oxalaten u. s. w. Meist wird zuerst durch Fällung basisches Zinkchromat hergestellt, das dann in der Bombe zum Oxydgemisch reduziert wird. Man kann auch ZnO und Cr_2O_3 zusammenschmelzen. Die günstigsten Temperaturen für die Synthese dürften zwischen 280 und 400° liegen, die gebräuchlichsten Drucke zwischen 150 und 250 *Atm.*

In dem Ausgangsgasgemisch kann Kohlenoxyd ganz oder teilweise durch Kohlendioxyd ersetzt sein. Dagegen ist die Gegenwart größerer Mengen von Methan oder Stickstoff nicht erwünscht. Das Ausgangsgasgemisch, zweckmäßig 1 *Vol.* CO + 2 *Vol.* H_2, kann aus technischem Wassergas oder auch aus Generator- bzw. Doppelgas erhalten werden, die zunächst einer Reinigung — etwa bis zu einem Reinheitsgrad von 96—97% Kohlenoxyd + Wasserstoff — unterworfen werden. Die richtige Zusammensetzung des Gasgemisches kann — ev. nach Auswaschung der Kohlensäure — entweder durch Zusatz von Wasserstoff oder durch Herausnahme eines Teiles des Kohlenoxyds (z. B. durch Druckauswaschung mit ammoniakalischer Kupferformiatlösung) eingestellt werden.

Tabelle II.

Methanol aus Oxyden des Kohlenstoffes und Wasserstoff.

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
J. Campardou und J. Vergues	*F. P.* 613 470 [1925]	CO und H_2; 300—400°; Katalysator: aktive Kohle.
L. Casale	*E. P.* 252 573 [1925] *F. P.* 602 467 [1925] *E. P.* 252 713 [1925] *F. P.* 605 670 [1925] *E. P.* 328 139 [1929]	O-haltige Verbindungen aus CO und/oder $CO_2 + H_2$ und/oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen; kontinuierlicher Kreislauf, ev. mit Injektor; Wärmeaustausch.
Chemical Research Laboratory bzw. Morgan und Taylor	*E. P.* 313 061 [1928] *F. P.* 669 643 [1929]	Alkohole und Aldehyde aus CO und H_2; Co oder Cu und Zn-Cr- oder Zn-Mn-Verbindungen als Katalysatoren.
Commercial Solvents Corp. bzw. Woodruff, Bloomfield, Bannister	*A. P.* 1 608 643 [1926] „ „ 1 609 593 [1926]	H_2 und CO oder CO_2; über 50 *Atm.*, 350 bis 400°; $Fe(OH)_3$ 3—25%, ZnO 97—75%; $Fe(OH)_3$ 3—25%, MgO 97—75%.
	„ „ 1 625 924 [1927] „ „ 1 625 926 [1927] „ „ 1 625 927 [1927] „ „ 1 625 928 [1927] „ „ 1 625 929 [1927] *E. P.* 271 840 [1926] „ „ 272 864 [1926] „ „ 279 378 [1926] *F. P.* 635 023 [1927] „ „ 34 361 [1927] (*Zus. P* zu 635 023) *F. P.* 644 525 [1927]	H_2 und CO oder CO_2; über 50 *Atm.*, 350—450°, Kat.: 3 erforderliche Bestandteile: *a)* schwer reduzierbare Metalloxyde, z. B. von Zn, Cr, Mg, Cd, V, W, *b)* leicht reduzierbare Metalloxyde, z. B. von Fe, Ni, Co, Cu; *c)* Metallhaloide, z. B. des Zn, Mg, Cr, Cu.
	A. P. 1 625 925 [1927]	H_2 und CO oder CO_2; über 50 *Atm.* Kat: *a)* schwerer reduzierbare Metalloxyde der 2. Gruppe, z. B. von Zn; *b)* schwerer reduzierbare Metalloxyde der 3. bis 7. Gruppe, z. B. von Cr; *c)* Metallhaloid z. B. von Zn.
	A. P. 1 668 838 [1928]	ZnO, erhalten durch Glühen mit NH_4-Salzen, ev. Promotoroxyde, z. B. Cr_2O_3.
	A. P. 1 695 447 [1928] *E. P.* 279 377 [1926] *F. P.* 636 337 [1927]	H_2 und CO oder CO_2; 250—450°; über 50 *Atm*; Ni-Katalysatoren, durch Reduktion bei 300 bis 950° erhalten.
Commercial Solvents Corp. bzw. Edmonds u. Stengel	*Can. P.* 286 288 [1929] *A. P.* 1 754 371 [1930]	Gasreinigung mit flüssigem Methanol.
	Can. P. 286 289 [1929]	Soviel H_2 im Ausgangsgas ($CO_2 + H_2$), daß nach Umsetzung zu $CO + H_2O$ noch H_2 vorhanden ist (CO_2-Konzentration im Gas $< 11\%$).
	Can. P. 286 290 [1929]	Kreislauf eines Gasgemisches, in dem das Verhältnis H_2 : Kohlenoxyden weit größer ist als das theoretisch erforderliche; Aufrechterhaltung des Reaktionsdruckes durch Zugabe eines Gases, das Kohlenoxyde und H_2 in theoretischen Mengen enthält.
Compagnie de Béthune	*F. P.* 613 541 [1925]	Gemische von H_2, CH_4 und CO; 400—600°. Kat.: 1. Stufe Metalloxyde, z. B Fe_3O_4; 2. Stufe Kondensationskatalysator, z. B. aktive Kohle. In 1. Stufe Alkohole und Säuren; in 2. Stufe Kohlenwasserstoffe.
	F. P 632 259 [1926] *E. P.* 274 492 [1926]	Nicht reduzierbare Metalloxyde, z. B. von Zn oder Cr aus kryst. Formiaten auf porösen Trägern, z. B. aktiver Kohle; Produkt: Alkohole.
	F. P. 633 139 [1926] *E. P.* 275 600 [1926]	Kat: Ni (2—10%) und nicht reduzierbare Oxyde; Prod.: Alkohole.
	F. P. 639 058 [1927] *E. P.* 283 499 [1927]	Wärmeabführung durch Verdampfen inerter Flüssigkeiten, z. B. H_2O im Reaktionsraum.

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
COMPAGNIE DE BETHUNE	*F. P.* 670 878 [1928]	Mischen von Koksofengas mit einer zur unvollstandigen Verbrennung geeigneten Menge Luft bei einer die Bildung von Stickstoffoxydationsprodukten verhindernden Temperatur unter Beobachtung des CO_2-Gehaltes der Verbrennungsprodukte. Reinigung der Gasmischung von *KW*-Stoffen durch Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren wie *Fe*, *Ni* oder *Cr* oder einer Legierung der 3 Metalle, Entfernung von CO_2 durch Waschen mit einer ammoniakalischen Lösung. Verwendung der Gasmischung zur gleichzeitigen Synthese von Methanol oder Ammoniak.
Nationale (ETABL. KUHLMANN)	*F. P.* 630 121 [1927]	Kupplung mit NH_3-Synthese.
DELCO LIGHT CO.	*F. P.* 641 580 [1927]	*CO* und H_2; 1. Stufe 500°, 2. Stufe 300°; 1. Stufe: Hydrierungskatalysatoren, z. B. *Zn*-, *Cu*-, *Cr*-Verbindungen; 2. Stufe: H_2O abspaltende Katalysatoren, z B. Oxyde von *Al*, *Ti*, *Th*, *Si*; Prod.: Dimethyläther neben Methanol.
H. DREYFUS bzw. BRITISH CELANESE LTD.	*E. P.* 108 855 [1916] „ „ 157 047 [1917] *F. P.* 492 154 [1916] „ „ 22 293 [1917]	500°, z. B. 100—300°; ohne oder mit, z. B. *Pt* und *Ni*-Katalysatoren; Prod: Methanol und Formaldehyd.
	E. P. 262 494 [1925] *F. P.* 617 426 [1926] *A. P.* 1 738 989 [1928]	*CO* und H_2 (1 : 1) oder etwas weniger H_2; unter 450°, z. B. 200—300°; bis etwa 200 *Atm.*; Kat.: *ZnO*; Prod.: *O*-haltige Verbindungen, vorzugsweise Methanol.
	E. P. 263 503 [1925] *F. P.* 617 433 [1926]	Unter 5 *Atm.*; nicht Methan bildende Katalysatoren; Prod.: *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 300 142 [1927] *F. P.* 653 554 [1928]	*ZnO* aus kolloidalem gefälltem $ZnCO_3$ bei unter 450°, z. B. 250—400°.
	E. P. 334 251 [1929]	Wiederbelebung von Methanol-Katalysatoren.
	E. P. 334 924 [1929]	Kat.: *ZnS*, ev. mit Cr_2O_3.
Du Pont	*E. P* 301 806 [1926] *F. P.* 635 777 [1927] *A. P.* 1 746 783 [1930]	Gasförmige *C*-Verbindungen; 3-wertiges *Cr*, z. B. aus Zink-Ammonium-Chromat, statt NH_3 auch organische Basen, statt *Zn*: *Cu*, *Cd*, *Mg*, *Mn*, *Ag*, *Fe*; *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 323 240 [1928] *F. P.* 657 124 [1928]	*CO* und H_2; Methanol-Katalysatoren + Alkaliverbindungen; hohe Strömungsgeschwindigkeit: höhere Alkohole.
Du Pont bzw. LAZIER	*A. P.* 1 746 781 [1930]	Kat.: Gemische von *ZnO* oder Cr_2O_3 und Carbonaten, erhalten durch Erhitzen von *Zn*- oder *Cr*-Oxalat und anderen Oxalaten, die Carbonate bilden.
	A. P. 1 746 782 [1930] *E. P.* 272 555 [1926]	Kat.: Herstellung durch Erhitzen von Chromaten, z. B. *Zn*-Chromat, auf Temperatur > 650°.
	E. P. 313 093 [1929]	*ZnO*-Cr_2O_3-Katalysator mit Chromoxyd im Überschuß, ev. mit Alkalizusatz.
F. FISCHER und TROPSCH	*D. R. P.* 411 216 [1921]	*CO* und H_2; *Rb*- oder *Cs*-Verbindungen; Prod.: *O*-haltige Verbindungen.
J. FOHLEN	*F. P.* 631 927 [1927] „ „ 33 568 [1927]	Durch Hochöfen geleitete Gemische von H_2 und *O*-haltigen Stoffen; 100—400°; Kat.: z. B. *ZnO*; Prod.: Kohlenwasserstoffe und *O*-haltige Verbindungen.
GABRIEL u. BROWN	*Can. P.* 271 569 [1927]	*Cu*-*Zn*-Legierungen mit geringem Oxydgehalt.
R. GRENIER	*F. P.* 634 747 [1927] *E. P.* 271 523 [1926]	Kat.: Poröse Kohle (Holzkohle)

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
IMPERIAL CHEM. INDUSTRIES LTD	*E.P.* 316 113 [1928] *F.P.* 642 318 [1927] „ „ 644 189 [1927] „ „ 649 780 [1928] *F.P* 672 797 [1928]	*Zn*- bzw. *Cr*-Oxyd, z. B. aus Carbonaten; Prod.: Methanol und *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 309 708 [1928]	Reinigung des synthetischen Rohmethanols durch gleichzeitiges Aussalzen und Versetzen mit Kohlenwasserstoffen.
	E. P. 310 623 [1928]	Abtrennung des Methanols aus dem Reaktionsgemisch durch fraktion. Destillation und Aussalzen der höheren Alkohole aus der entsprechenden Fraktion.
I. G. bzw. *BASF* bzw. MITTASCH, CHR. SCHNEIDER, PIER, K. WINKLER, O. SCHMIDT, UFER u. a.	*D.R.P* 293 787 [1913] „ „ „ 295 202 [1914] „ „ „ 295 203 [1914] *A. P* 1 201 850 [1916] *E.P.* 20 488 [1914] *F.P.* 468 427 [1914]	*CO* im Überschuß gegen H_2; höhere Drucke und Temperatuıen (z. B. 100–120 *Atm.*, 300 bis 420°); Katalysatoren, z. B. *Ce, Cr, Co, Mn, Mo, Os, Pd, Ti, Zn*, ev. mit Alkalien, vorteilhaft gute Warmeleiter, z. B. *C*-haltige Metalle; Prod.: Kohlenwasserstoffe und *O*-haltige Verbindungen.
	D.R.P. 462 837 [1923] *E.P.* 228 959 [1923] *F.P.* 571 285 [1923]	H_2-Überschuß, Entfernung von flüchtigen *Fe*- und *S*-Verbindungen, z. B. mit aktiver Kohle; Prod.: *O*-haltige Verbindungen.
	E.P. 229 714 [1923] *F.P.* 571 354 [1923]	H_2-Überschuß; nicht reduzierbare Metallverbindungen, z. B. Zinkoxyd-Chromoxyd. Abwesenheit von *Fe, Co, Ni*.
	D.R.P. 408 811 [1923]	Bei der Darstellung oder Verwendung leicht zerfallende Legierungen.
	E.P. 229 715 [1923] *F.P.* 571 355 [1923]	H_2-Uberschuß; Mischkatalysatoren, die enthalten konnen *Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Ce, Nb, Ta, Mo, W, U, B*, kein *Fe* und *Ni*, keine Alkali-Verbindungen.
	D.R.P. 415 686 [1923] *A. P.* 1 558 559 [1925] *E.P.* 227 147 [1923] *F.P.* 571 356 [1923]	Mischungen schwer reduzierbarer Oxyde mit uberwiegendem basischeren Bestandteil, z. B. 2–10 Tl. ZnO + 1 Cr_2O_3.
	E.P. 231 285 [1924] „ „ 247 217 [1925] „ „ 314 129 [1927] *F.P.* 575 913 [1924] *D.R.P.* 490 248 [1923]	Widerstandsfahige Metalle oder Legierungen, z. B. *Cu, Ag, Al* oder deren Legierungen oder Spezialstahle, wie *Cr*-, *Mn*-, *W*-, *V*-, *Mo*-Stahle, besonders für die heißen Teile der Apparatur.
	F. P. 31 551 [1926]	Verwendung eisenhaltiger Apparatur und vollig trockener Gase.
	E. P. 237 030 [1924] *F. P.* 580 905 [1924]	*CO* bzw. CO_2 und H_2 werden uber Kontaktmassen, deren Oxyde leicht reduzierbar sind, wie ZnO und Kupferoxyd, bei 200–350° und Dıucken von uber 100 *Atm.* geleitet, wobei *O*-haltige Verbindungen, darunter Methanol, entstehen.
	E. P 238 319 [1924] *F. P.* 581 816 [1924]	350–500°; Methanol-Katalysatoren, vorzüglich nicht reduzierbare Oxyde, kein *Fe, Ni, Co*, dazu *K*-Verbindungen; langsame Stromungsgeschwindigkeit: hohere Alkohole.
	A. P. 1 569 775 [1926] *E.P.* 240 955 [1924] *F.P.* 585 169 [1924] „ „ 32 175 [1926]	Abwesenheit von *Fe, Co, Ni* in der Apparatur und im Gas.
	D.R.P 441 433 [1923]	Oxyde von *Zn* und *Cd*, dazu schwer reduzierbare *O*-Verbindungen von mindestens 2 Metallen der hoheren Gruppen.
	E.P. 254 760 [1925] *F. P.* 593 942 [1925] *D. R.P.* 510 302 [1924]	Keine fluchtigen *Fe*-, *Ni*-, *Co*-Verbindungen; Gegenwart von H_2O; ev. wenig O_2; *Fe, Co, Ni* in beständigen Verbindungen oder Legierungen oder festen Lösungen ohne *Ag* oder *Cu*; Prod.: hohere Alkohole.

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
I. G. bzw. *BASF* bzw. MITTASCH, CHR. SCHNEIDER, PIER, K. WINKLER, O. SCHMIDT, UFER u. a.	*E. P.* 257 256 [1926]	Kohlehaltige Stoffe — $CO + H_2$ über Katalysatoren für Methanolsynthese geben neben Benzinen Methanol und höhere *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 266 405 [1925] *F. P.* 605 349 [1925] „ „ 664 420 [1928]	Gegenwart inerter Gase; z. B. 400°; bis z. B. 1000 *Atm.*; Kreislauf.
	E. P. 313 467 [1928]	Überleiten einer Mischung von CO, H_2, CH_4 mit mindestens 40% Inertgasen (N) im Kreislauf über Katalysatoren aus geschmolzenem $K_2Cr_2O_7$, Mn_2O_3, ZnO bei 450° und 350 *Atm.* Reaktionsprod. enthält Methanol, Isobutylalkohol, höhere Alkohole und cyclische Ketone.
	E. P. 266 410 [1925] *F. P.* 606 381 [1925]	Überführung von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasen mit wenig O_2, ev. auch H_2O oder CO_2 in CO und H_2
	E. P. 275 284 [1926] *F. P.* 612 505 [1926]	CO_2-freie Gase und Entfernung von gebildetem CO_2; ev. Ersatz von CO durch Alkohol; Kreislauf; Prod.: vorzugsweise höhere Alkohole.
	F. P. 635 950 [1927]	CO und H_2 oder CH_4; auch Atmosphärendruck; außer *Cu, Ag, Au, Zn* noch *Fe, Co, Ni* in geringen Mengen. Gut wärmeleitende Träger. Prod : Kohlenwasserstoffe und *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 271 452 [1926]	*Fe, Co, Ni, Mo* aus den Carbonylen; Prod : Kohlenwasserstoffe und *O*-haltige Verbindungen.
	F. P. 652 898 [1928] *E. P.* 308 181 [1927]	100–250°, gewöhnlicher oder wenig erhöhter Druck; *Cu*, dazu ev. Oxyde von Metallen der 2. bis 7. Gruppe oder Alkalien.
	E. P. 286 284 [1927]	Mechanisch widerstandsfähige Katalysatorgemische; Herstellung mit wasserlöslichen *Mg*-Salzen.
	E. P. 300 294 [1927] *F. P.* 660 678 [1928]	*Fe, Co, Ni,* dazu *Cd* oder *Tl*, Abwesenheit von Metallhaloiden, ev. *Pt*-Metalle und andere Zusätze; Prod.: *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 317 808 [1928]	Kat.: ein Element der 1. Untergruppe des periodischen Systems zusammen mit einer größeren Menge eines Elementes der 8. Gruppe, vorzugsweise aus der *Fe*-Gruppe, ev. mit weniger als 5% eines Metalles, das ein schwer reduzierbares Oxyd bildet; kein *Cd* oder *Tl*, wenn das Gasgemisch mehr als 25% Kohlenoxyde, bezogen auf H_2, enthält. Prod.: Kohlenwasserstoffe und *O*-haltigen Verbindungen
	D. R. P. 484 166 [1923]	Zur Vermeidung schädlicher Nebenreaktionen und zur Kühlung des Reaktionsraumes Einspritzen des fl. Reaktionsproduktes oder seiner Bestandteile in den Reaktionsraum.
	E. P. 274 904 [1926]	Einführen der Katalysatoren, suspendiert in Gasen.
	E. P. 317 996 [1928] *F. P.* 674 457 [1929]	Schutz der Druckapparatur gegen CO, H_2 und H_2S durch Zusatz eines inerten, unter den Arbeitsbedingungen flüssig bleibenden Stoffes (Paraffin) zur Gasmischung.
	D. R. P. 492 427 [1924] Zus. z. 479 829	Tiefkühlung des Reaktionsgemisches zur Entfernung des Wassers, das sich ev. zusammen mit organischen Verbindungen fest oder halbfest abscheidet.
	F. P. 643 784 [1927] *E. P.* 280 522 [1927] *A. P.* 1 743 214 [1930]	Gewöhnlicher oder wenig erhöhter Druck unter 300°; *Fe* und geringe Mengen von Alkalien oder alkalischen Erden; Prod.: Kohlenwasserstoffe und *O*-haltige Verbindungen.
	E. P. 314 129 [1927]	Arbeiten mit *CO*-haltigen Gasen unter Ausschluß von *Fe* nur in den Teilen der Apparatur, die Temperaturen zwischen 150 und 250° ausgesetzt sind.

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
I. G. bzw. *BASF.* bzw. MITTASCH, CHR. SCHNEIDER, PIER, K. WINKLER, O. SCHMIDT, UFER u. a.	*F. P.* 614 127 [1926] *E. P.* 278 777 [1926] *D. R. P.* 492 245 [1925] „ „ „ 489 280 [1924]	Reinigung synthetischer Produkte durch katalytische Behandlung mit H_2; s. auch *A. P.* 1 684 640 [1928].
	E. P. 311 468 [1929] *A. P.* 1 744 180 [1930] *F. P.* 650 543 [1928] s. auch *D. R. P.* 508 953 [1924]	Reinigung von synthetischem Methanol u. s. w. mit Oxydationsmitteln (z. B. MnO_4K), ev. unter Zugabe von nicht flüchtigen Alkalien oder organischen Basen und von Halogenmetallverbindungen; von Adsorptionsmitteln.
	D. R. P. 479 829 [1923]	Gewinnung von Isobutylalkohol aus *O*-haltigen Hydrierungsprodukten durch Befreiung des Gemisches von Methanol und Wasser vor der fraktion. Destillation; ev. zunächst Entfernung des Methanols durch Destillation in Gegenwart von Benzol od. dgl., dann Entwässerung des Rückstandes durch Abkühlung.
	D. R. P. 452 066 [1924]	Befreiung von Eisencarbonyl durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht.
	„ „ „ 430 623 [1924]	Reinigung mit Oxalsäure.
	„ „ „ 462 837 [1928] „ „ „ 488 156 [1923] *F. P.* 644 147 [1927] „ „ 571 285 [1927] *E. P.* 228 959 [1923]	Befreiung der Ausgangsmaterialien von *S*-Verbindungen durch katalytische Überführung in H_2S; Entfernen von Carbonylen mit A-Kohle.
	D. R. P. 499 652 [1925]	Entfernung von Eisencarbonyl aus *CO*-haltigen Gasen durch Überleiten bei 250—300° über *CaO*, *BaO*, *SrO*, Al_2O_3, *MgO*, Magnesit, Bimsstein, Tonscherben u. s. w.[1])
LAZOTE INC.	*E. P.* 258 887 [1925] *F. P.* 623 068 [1926]	Entfernung geringer Mengen *CO* aus den Gasen für die NH_3-Synthese (H_2-N_2-Gemischen) mit *Zn*, *Fe*, *Zn-Cr-*, *Cr-Cu*-Verbindungen als Katalysatoren unter Gewinnung von Methanol.
NATTA und FALDINI	*F. P.* 658 788 [1928]	*CO* und H_2; erhöhte Temperatur (>300°), erhöhter Druck (100—400 *Atm.*); Kat.: Gemische von Eisenoxydul oder Kobaltoxyd mit anderen Oxyden 2wertiger Metalle (z. B. *MgO*, *MnO*, *CrO*, *ZnO* u. s. w.), z. B. „Rinmans Grün".
	F. P. 670 763 [1929] *E. P.* 330 919 [1929]	Kat.: Smithsonit; Vorerhitzung des natürlichen Minerals auf 400 - 450°. Außer Methanol werden höhere Alkohole, Aldehyde, Säuren, Äther u. s. w. erhalten.
NATTA	*E. P.* 330 918 [1929]	Herstellung der Ausgangsgasgemische durch Überleiten von O_2- und H_2O-Dampf über Kohlenstoff bei 700—750°.
	F. P. 683 320 [1929] *E. P.* 340 656 [1929]	Vorzugsweise höhere Alkohole durch Anwendung von Alkalisalzen, von Fettsäuren auf Methanolkatalysatoren, z. B. Smithsonit.
G. PATART	*F. P.* 540 543 [1921] „ „ 25 371 [1921]	$CO + H_2$ u. s. w., auch Industrie-Gase; Katalysatoren z. B. *Ni*, *Ag*, *Cu*, *Fe* oder andere Hydrierungs- oder Oxydationskatalysatoren oder ihre Oxyde oder Salze; auch elektrische Einwirkung; kontinuierlich mit Wärmeaustausch; Prod.: *O*-haltige Verbindungen (Alkohole, Aldehyde und Säuren); bei $H_2 : CO = 2:1$ vorwiegend $CH_3 \cdot OH$.
	F. P. 593 648 [1925] *E. P.* 247 178 [1925]	C_2H_4 enthaltende Gemische; Prod.: *KW*-Stoffe und $CH_3 \cdot OH$.
	F. P. 593 649 [1925] *E. P.* 247 177 [1925]	Zurückführung des gebildeten $CH_3 \cdot OH$; Prod.: höhere Alkohole.
	F. P. 593 650 [1925] *E. P.* 247 176 [1925]	Unvollständige Oxydation von CH_4 in Gegenwart fester glühender Brennstoffe.

[1]) Siehe auch die apparativen Patente: *E. P.* 240 959 [1924], 247 217 [1927], 260 888 [1926], 279 347 [1927], 314 129 [1927], 317 996 [1928].

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
G. Patart	*F. P.* 594 121 [1925] *E. P.* 247 932 [1925]	Crackgase und Wassergas.
	F. P. 598 447 [1925] *E. P.* 250 563 [1925]	CO_2-arme Gemische; erhöhte Temperatur und Drucke; innige Gemische von Metalloxyden mit überwiegenden alkalischen oder erdalkalischen Bestandteilen als Katalysatoren; kontinuierlicher Kreislauf mit Wärmeaustausch; Prod.: höhere Alkohole
	F. P. 599 588 [1925] *E. P.* 252 362 [1925]	Basische Chromate, Wolframate, Vanadate, Manganate u. s. w. des Zinks.
	F. P. 598 966 [1925] *E. P.* 252 361 [1925]	Wärmeaustausch im Gleichstrom in waagerechten Kontaktrohren.
	F. P. 618 439 [1926]	Kat. z. B. *ZnO* und Cr_2O_3 zusammen mit *Cu, Ag, Au, C*; Innenheizung durch Elektrizität, Katalysator als Widerstand.
Roessler & Hasslacher Chemical Co bzw. H. Storch	*A. P.* 1 681 750 [1928] „ „ 1 681 751 [1928] „ „ 1 681 752 [1928]	H_2 im Überschuß; 5–400 *Atm.*, 150–450°; *Cu* aus komplexen Cu-NH_3-Salzen; ev. Zusatz von Fluoriden von Erdalkalien; ev. Zusatz von *MgO*.
	„ „ 1 681 753 [1928]	*Pd* und Chromoxyd.
	„ „ 1 707 331 [1929]	H_2 im Überschuß; 5–300 *Atm.*, 150–450°; *Cu* und Fluoride von seltenen Erden, z. B. *Ce*.
	A. P. 1 738 971 [1929]	Katalysator, enthaltend *Cu, MgO,* SiO_2; 150 bis 450°; 200 *Atm.*
The Selden Co.	*E. P.* 306 471 [1928] *F. P.* 669 872 [1929]	Zeolithe mit katalytisch wirksamen Bestandteilen.
	A. P. 1 741 306 [1929] „ „ 1 741 307 [1929] „ „ 1 741 308 [1929]	Stufenweise Reduktion von *CO* mit H_2 zu Formaldehyd, Methanol und Methan; Isolierung der Zwischenprodukte nicht erforderlich. Für die beiden ersten Stufen z. B. schwach reduzierende Katalysatoren in Verbindung mit oxydierend wirkenden im Überschuß, für die 3. Stufe stark reduzierend wirkende Katalysatoren (auf porösen Trägern). Katalysator für Methanolherstellung z. B. Gemisch von Ammoniumvanadat, Mangancarbonat, Chromsäure, Kieselgur, getränkt mit Lösung von $AgNO_3$ (ammoniakalisch), $Cd(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$; $PtCl_4$, $Mg(NO_3)_2$ und Wasserglas in verschiedenen Lagen. Druck: 250 *Atm*, Temperatur: 200–450°.
	A. P. 1 735 926 [1929]	Wie oben; Ausgangsmaterial $CO_2 + H_2$.
Soc. An. des Charbons actifs Ed. Urbain	*F. P.* 641 195 [1927]	Herstellung der Mischung $CO + 2\,H_2$ zur Methanol-Synthese aus *KW*-Stoffen und CO_2 unter Zusatz von Wasserdampf bei 600–1200° in Gegenwart von Katalysatoren, wie *Fe* und *Fe*-Verbindungen, *Co, Ni* und ihren Verbindungen.
Soc. chimique de la Grande Paroisse, Azote et Prod. chim.	*F. P.* 649 711 [1927] *F. P.* 35 096 [1928] (Zus. zu 649 711)	Wassergas oder Hochofengas zusammen mit Wasserdampf; Kupplung mit NH_3-Synthese im Kreislauf; Kohlenwasserstoffe im Ausgangsgas werden in $CO + H_2$ übergeführt.
	F. P. 651 167 [1927] *E. P.* 296 049 [1927]	*CO* und H_2O; Kat.: 2 Bestandteile: *a) K, Na, Mg, V, Cr, Mo, Fe, Ni, Co Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Bi; b) Be, Mg, Al, Ce, Si, Ti, Zr, Th, U, Ca, Sr, Ba, W;* nicht angreifbare Metalle oder Legierungen, z. B. *Cu, Ag, Cr*-Stähle; O-haltige Verbindungen.
Soc Française de Catalyse Generalisée	*E. P.* 265 948 [1926]	Z. B. 200–300°, 5–10 *Atm.*; fein verteilte Gemische von *Sr*-Metall + *PbO* oder *Zn*-Metall + Bi_2O_3: Metall im Überschuß.
Soc Nationale de Recherches sur le Traitement des Combustibles bzw. E. Audibert	*F. P.* 606 596 [1925] „ „ 613 896 [1925] *E. P.* 271 538 [1926]	*CO* und H_2; 100–200 *Atm*; z. B. 275–300°; besonders hergestelltes, fein verteiltes *Cu*; Prod.: Methanol und Formaldehyd. Bei 150 *Atm.* und 160–180° ausschließlich Methanol.
	F. P. 610 649 [1926]	Wie oben; Kat.: *Cu* — *ZnO*.

Inhaber	Patent	Kurze Kennzeichnung
SOC NATIONALE DE RECHERCHES SUR LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES bzw. E. AUDIBERT	F. P 639 441 [1927]	CO und H_2O-Dampf (ev. auch H_2), erhöhte Temperatur und erhöhter Druck; Fe- und Cu-Oxyde zusammen mit geringen Mengen Alkali, Kreislauf, Prod. KW-Stoffe und O-haltige Verbindungen.
SYNTHETIC AMMONIA NITRATES LTD	E P 282 573 [1927]	Wassergas und H_2O-Dampf, Kupplung mit NH_3-Synthese und Leuchtgasgewinnung.
	E P 275 345 [1926] „ „ 290 399 [1926] „ „ 293 056 [1926]	Zn-Cr-Katalysatoren mit Zn im Überschuß, dazu gegebenenfalls Alkali-Verbindungen.
(S. I. R. I.) SOC ITALIANA RICERCHE INDUSTR.	F P. 660 108 [1928]	Ausnutzung des Wärmeinhaltes der Reaktionsprodukte zur Rektifikation der erhaltenen flüssigen Stoffe

Bei billigen Strompreisen kann auch elektrolytisch gewonnener Wasserstoff für die Methanolsynthese verwendet werden; der bei der Elektrolyse anfallende Sauerstoff dient zur Gewinnung des erforderlichen Kohlenoxyds aus Koks in Spezialgeneratoren. Ein weiteres Ausgangsmaterial für die Methanolsynthese ist von der COMMERCIAL SOLVENTS CORP. in den als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Butylalkohol und Aceton aus Mais u. s. w. durch Gärung anfallenden CO_2-H_2-Gemischen erschlossen worden (s Bd. **II**, 714, WOODRUFF, *Ind. engin. Chem.* **19**, 1147 [1927] und TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **9**, 1 [1928]).

Da Eisen im allgemeinen katalytisch auf das Gasgemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Sinne der Bildung von Methan wirkt und außerdem auch zur Bildung von flüchtigem Eisencarbonyl Anlaß gibt, muß man es nach Möglichkeit in den Teilen der Apparatur ausschließen, in denen diese bei erhöhter Temperatur in Berührung mit dem Gasgemisch kommt. Ähnliches gilt für Nickel. Man verwendet daher hier Apparaturen aus Kupfer, Aluminium, Chrom oder derartige Metalle enthaltenden Legierungen bzw. hochlegierten Spezialstählen. Auch ist die Anwesenheit von Schwefel bzw. Schwefelverbindungen in dem Ausgangsgemisch möglichst zu vermeiden, wenn auch die Reinigung des letzteren vom Schwefel (Vorreinigung durch Luxmasse, weitergehende Reinigung z. B. durch Reduktion des S zu H_2S in Gegenwart von Katalysatoren, der dann durch Druckwäsche mit Wasser entfernt wird) wohl nicht weiter getrieben zu werden braucht als die des Leuchtgases.

Das gereinigte Ausgangsgasgemisch wird aus einem Gasometer bei gewöhnlichem Druck einem Hochdruckkompressor zugeführt, der es auf den erforderlichen Druck von etwa 200 *Atm.* bringt. Nach Abtrennung von Ölteilchen (aus dem Kompressor) und Beseitigung des Eisencarbonyls (z. B. mit Aktivkohle oder durch katalytische Spaltung in $Fe + CO$) wird es in vorgewärmtem Zustande in die gestreckt-zylindrischen Reaktionsgefäße eingeleitet, durchströmt hier zunächst den schmalen Raum zwischen der Innenwandung und einer den Katalysator enthaltenden Kartusche und dann den Kontakt selbst und tritt nach erfolgter Reaktion, unter Abgabe eines Teils seiner Wärme in einem nachgeschalteten Austauscher, in einen Kühler ein, in dem das Methanol unter Druck verflüssigt wird. Das methanolfreie Restgas wird wieder in den Fabrikationsprozeß zurückgeleitet, wobei sich anreichernde schädliche Beimengungen (CH_4, N_2 u. s. w.) von Zeit zu Zeit abgeblasen werden müssen. Ohne Rückführung des Endgases kann auch gearbeitet werden, wenn man mehrere, z. B. drei, in der Größe abgestimmte Reaktionsbomben, hintereinander schaltet, wobei man die geringen Mengen Restgas zweckmäßig in den Gasometer zurückleitet; Angaben über die technische Ausführung der Synthese: BIRK und NITZSCHMANN, Metallbörse **19**, 1350ff. [1929]; PATART, *Chim. et Ind.* **16**, 713–16 [1926] (halbtechnische Anlage in Vitry-sur-Seine, für eine Produktion von 150–200 *kg*/24h); WOODRUFF, *Ind. engin. Chem.* **19**, 1147–50 [1927] (Anlage der

COMMERCIAL SOLVENTS CORP.); Moniteur des Produits Chim. **11**, Nr. 114, S. 1–5 [1928] (Anlage der COMP. DES MINES DE BÉTHUNE).

Über das Syntholverfahren von FRANZ FISCHER und TROPSCH finden sich genauere Angaben unter „Kohleveredlung" (Bd. **VI**, 647); s. auch F. FISCHER, Die Umwandlung der Kohle in Öle, Berlin 1924. Bei diesem Verfahren finden sich unter den Reaktionsprodukten etwa 1,5% Methanol. Für die Methanolgewinnung kommt dieses technisch noch nicht durchgeführte Verfahren z. Z. nicht in Betracht.

Die Reinigung des synthetischen Rohmethanols kann in Anlehnung an das bei Reinigung von Holzverkohlungs-Methanol übliche Verfahren derart erfolgen, daß man mit Wasser verdünnt und in Kolonnen rektifiziert. Weiterhin ist von der *I. G.* u.a. vorgeschlagen worden, das flüssige oder dampfförmige Produkt in der Wärme mit Oxalsäure zu behandeln (*D. R. P.* 430 623 [1924]). Die A.-B. CELLULOSA reinigt Methanol durch Überleiten bei 200–500° über Kupferoxyd (*Schwed. P.* 55998 [1920]); die SUDENBURGER MASCHINENFABRIK UND EISENGIESSEREI A.-G. behandelt schwefelhaltiges Methanol mit Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalk (*D. R. P.* 362 742 [1921]).

Weitere Reinigungs- und Entwässerungsmethoden, hauptsächlich für das Laboratorium: LANZENBERG und DUCLAUX, *Bull. Soc. chim. France* [4] **29**, 135 [1921]; MENZIES, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2787 [1922]; BATES, MULLAY und HARTLEY, *Journ. chem. Soc. London* **123**, 401 [1923]; BJERRUM und ZECHMEISTER, *B.* **56**, 894 (1923]; HARTLEY und RAIKES, *Journ. chem. Soc. London* **127**, 524 [1925].

Reines Methanol, wie es z. B. von den Farbenfabriken verlangt wird, muß wasserhell, vollkommen klar und von neutraler Reaktion sein. Es muß bei 15° mindestens 99%, gemessen mit der TRALLES-Spindel, zeigen. Sein *spez. Gew.* muß bei 15° 0,7970 betragen. Bei der Destillation müssen mindestens 98% innerhalb eines Grades (65,6–66,6°) übergehen. Temperaturintervall 65–70°. Methylalkohol muß frei sein von fremden Bestandteilen, insbesondere von Chlor und Schwefel; sein Acetongehalt darf im Maximum 0,1 *Gew.-%*, bestimmt nach der Methode von KRAMER, betragen. 1 *Vol.*, mit 2 *Vol. konz.* Schwefelsäure von 66° *Bé* gemischt, darf höchstens eine leicht gelbe, aber keine braune Färbung annehmen. Methanol muß, in beliebigem Verhältnis mit *konz.* Natronlauge gemischt, farblos bleiben. 5 cm^3 Methylalkohol, mit 1 cm^3 Permanganatlösung (1 : 1000) gemischt, dürfen sich nicht sofort entfärben. 25 cm^3 müssen nach Zusatz von 1 cm^3 Bromlösung (1 Brom in 80 Essigsäure von 50%) eine gelbe Farbe behalten. Einige Tropfen Phenolphthalein dürfen, zu 10 cm^3 Methanol gegeben, keine Rötung hervorbringen; sie muß jedoch deutlich nach Zusatz von 1 cm^3 n_{10}-Natronlauge eintreten. Methanol muß in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sein. Die Mischung darf weder sofort, noch nach längerem Stehen eine Trübung bzw. einen Niederschlag zeigen.

Analyse (vgl. E. KRAUSE, Untersuchungsmethoden für die Erzeugnisse der Holzverkohlung [Konstanz 1922]; H. BAUER, Analytische Chemie des Methylalkohols [Stuttgart 1913], sowie die am Schlusse des Kapitels „Holzverkohlung", Bd. **VI**, 191, angegebene Literatur). Zur Identifizierung des Methanols kann neben der Siedepunktsbestimmung die Herstellung von Methylurethan (*Schmelzp.* 57–58°), von p-Nitrobenzoesäure-methylester (*Schmelzp.* 67°) und von p-Brombenzoesäure-methylester (*Schmelzp.* 77–78°) herangezogen werden. Zum qualitativen Nachweis sind zahlreiche Reaktionen vorgeschlagen worden, von denen die meisten auf der Überführung des Methanols in Formaldehyd – durch Oxydation mit Kaliumbichromat, -permanganat u. s. w. oder Dehydrierung an einer rotglühenden Kupferspirale – und auf dem Nachweis des Formaldehyds beruhen. Besonders wichtig ist der Nachweis und die Bestimmung von Methanol neben Äthylalkohol in Getränken. Eine kritische Nachprüfung von etwa 60 derartigen Methoden hat GETTLER veröffentlicht (Journ. Biol. Chem. **42**, 311 [1920]). Empfohlen werden: Nachweis mit fuchsinschwefliger Säure nach DENIGÈS (*Comp. rend. Acad. Sciences* **150**, 832 [1919]), in verbesserter Form nach ZIMMERMANN (*Pharmaz. Zentralhalle* **60**, 175 [1919]) oder MOTSCHMANN (Dtsch. Destill. Ztg. **1919**, 323); Methode von RICHE und BARDY, die darauf beruht, daß Methylanilin im Gegensatz zu Äthylanilin durch Oxydation einen violetten Farbstoff liefert; die Methylsalicylatprobe von SAILER (*Pharmaz. Ztg.* **138**, 93 [1912]) in der Ausführung nach BAUER (l. c.) (Überführung in den charakteristisch riechenden Salicylsäuremethylester) oder die von SAILER vorgeschlagene Bildung des ebenfalls typisch riechenden β-Naphthylmethyläthers (*Pharmaz. Ztg.* **62**. 143 [1917]). Um ganz sicher zu gehen, kombiniert man verschiedene derartige Methoden (vgl. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen [1914], S. 64).

Zur quantitativen Bestimmung des Methanols in wässeriger Lösung genügt meist die Ermittlung des *spez. Gew.* unter Benutzung der Tabelle von DOROSZEWSKI und ROSHDESTWENSKI (l. c.). Der so ermittelte Wert muß bei reinen wässerigen Methanollösungen mit dem refraktometrisch ermittelten %-Gehalt übereinstimmen (Tabelle s. *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **26**, 310 [1913]; vgl. auch B. WAGNER, Tabellen zum Eintauchrefraktometer [Sonderhausen 1928]). Zur Ermittlung der Zusammensetzung von Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol hat sich am besten das refraktometrische Verfahren von LANGE und REIF (*Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **41**, 216 [1921]) bewährt. Ein von BERL und RANIS ausgearbeitetes Diagramm (*B.* **60**, 2225 [1927]) gestattet, in wenigen Minuten die Zusammensetzung von Gemischen der beiden Alkohole mit Wasser – aus *spez. Gew.* und Brechungsexponenten – zu ermitteln.

Sehr zuverlässig ist – bei Abwesenheit anderer Alkohole bzw. Alkoxylverbindungen – die Methoxylbestimmung nach ZEISEL (vgl. H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen [1916], S. 743). Von den auf der Oxydation des Methanols beruhenden Bestimmungs-

methoden für Methanol seien erwähnt: eine etwas umständliche, nach DENIGÈS von CHAPIN verbesserte kolorimetrische Methode (*Journ. Ind. engin. Chem.* **13**, 543 (1921]) und das ursprünglich für die Methanolbestimmung in Formaldehydlösungen ausgearbeitete Verfahren von BLANK und FINKENBEINER (*B.* **39**, 1326 [1906]) Bei der letztgenannten Methode wird Methanol nicht aus der Menge der gebildeten Oxydationsprodukte bestimmt, sondern aus dem Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Die Methanolbestimmung im Sulfitsprit beschreiben HEUSER und ASCHKENASI (*Papierfabrikant* **18**, 611 [1920]) und SIEBER (*Papierfabrikant* **19**, 189 [1921]). Im Rohholzgeist kann man Methanol nach dem Verfahren von VERLEY und BOLSING (*B.* **34**, 3354 [1901]; *Ztschr. Unters. Nahrung-Genußmittel* **26**, 132 [1913]) bestimmen, das auf der Veresterung des Methanols mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Pyridin und der Titration der nichtgebundenen Essigsäure mit Natronlauge beruht, oder nach der Methode von ZEISEL. Eine Abänderung der ZEISELschen Methode stammt von HEWITT und JONES (*Journ. chem. Soc. London* **115**, 193 [1919]): das gebildete Methyljodid wird durch Pyridin gebunden und nach VOLHARD titrimetrisch bestimmt. Vgl. auch WIMMER, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 721 [1925]).

***Verwendung*:** Methanol ist ein wichtiger Rohstoff für die Industrie der Teerfarben und ihrer Zwischenprodukte. Unter anderm verwendet man es bei der Herstellung von Methylchlorid, Dimethylsulfat, Mono- und Dimethylanilin u. s. w. Es ist ferner z. Z. noch das einzige Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Formaldehyd. Als Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelzusatz findet es in der Industrie der Lacke, Firnisse und Polituren, als „Verdrängungsmittel" bei der Nitrocellulose-herstellung Anwendung. Es ist weiterhin vorgeschlagen worden als Extraktionsmittel für Montanwachs (*D. R. P.* 325 165 [1919], 352 902 [1919], 432 744 [1923]), als Entwässerungsmittel für Braunkohle und Torf (*D. R. P.* 346 291 [1920]), zur Entbitterung von Lupinen u. s. w. (*D. R. P.* 329 216 [1918]), zur Erzeugung von Verdampfungskälte (*D. R. P.* 441 752 [1926]) als Antigefriermittel u. s. w. Der bei der Holzverkohlung gewonnene Holzgeist spielt als Denaturierungsmittel eine wichtige Rolle. Zahlreich sind die Vorschläge, Methanol allein oder zusammen mit anderen Stoffen als Betriebsstoff für Motoren zu verwenden; vgl. *BASF, E. P.* 215 776 [1924]; WHITE, *A. P.* 1 591 383 (1923); BACKHAUS bzw. U. S. INDUSTRIAL ALCOHOL CO., *A. P.* 1 516 907 [1924]; BLAKE, *Schweiz. P.* 100 197 [1921]; DUMANOIS, *F. P.* 633 443 [1926]; über Fahrversuche mit Synthol s. FR. FISCHER und TROPSCH, *Brennstoff-Chem.* **4**, 281 [1923].

Wirtschaftliches. Über die Methanolerzeugung der einzelnen Länder liegt nur sehr unzureichendes statistisches Material vor, so daß man sich auf mehr oder weniger rohe Schätzungen beschränken muß. Die europäische und amerikanische Holzgeistproduktion dürfte 1929 zusammen 30 000–35 000 *t* betragen haben, was einem Methanolgehalt von annähernd 20 000 *t* entsprechen würde. Die synthetische Produktion, von der ein beträchtlicher Teil weiterverarbeitet wird, ohne auf den Markt zu kommen, dürfte in Europa (Deutschland, Frankreich, England, Italien) und Nordamerika 1929 auch ungefähr 30 000–35 000 *t* betragen haben, so daß die gesamte Welterzeugung z. Z. auf mehr als 50 000 *t* geschätzt werden kann.

Literatur (s. auch Holzverkohlung, Bd. **VI**, 191): H. BAUER, Analytische Chemie des Methylalkohols. Stuttgart 1913. — G. BUGGE, Industrie der Holzdestillationsprodukte. Dresden und Leipzig 1927. — H. M. BUNBURY, Die trockene Destillation des Holzes (übersetzt von W. ELSNER). Berlin 1925. — DUMESNY und NOYER, L'Industrie Chimique des Bois, leurs Dérivés et Extraits industriels. 2 Aufl. Paris 1925. — FRANZ FISCHER, Die Umwandlung der Kohle in Öle. Berlin 1924. — M. KLAR, Technologie der Holzverkohlung. 2. Aufl. Berlin 1909 bzw. 1920. — A. MAILHE, Les Combustibles liquides artificiels. Paris 1929. — PADOVANI, La sintesi dell' alcool metilico (in: Studi e Ricerche sui Combustibili, Vol. I, Rom 1927). — Vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von A. SANDER, Fortschrittsberichte der *Chem.-Ztg.*, **1930**, Nr. 2, S. 41 ff. sowie J. C. W. FRAZER, *Journ. physical Chem.* **34**, 2160–68 [1930] (8. Report of the Committee on Contact Catalysis).

G. Bugge.

Methylal s Bd. **I**, 100.

Methylalkaliblau H (*Geigy*) ist gleich Alkaliblau, hergestellt aus Triphenylpararosanilin, Bd. **I**, 212.

Ristenpart.

Methylalkohol s. Methanol, Bd. **VII**, 536.

Methylamine s. Alkylamine, Bd. **I**, 233 ff.

Methylanilin s. Bd. **I**, 473.

Methyläther, Dimethyläther, $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$, ist ein farbloses, anästhesierend wirkendes Gas. E_p −138°, *Kp* −24,9°; *spez. Gew.* 1,617 (bezogen auf Luft). 1 *Vol.* Wasser löst bei 18° 37 *Vol.* Gas. Sehr leicht löslich in *konz.* Schwefelsäure. Zur Darstellung erhitzt man Methylalkohol mit *konz.* Schwefelsäure (ERLENMEYER und

KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699 [1874]) oder Phosphorsäure (NEWTH, *Journ. chem. Soc. London* **79**, 917 [1901]). Dieser Prozeß kann leicht so gestaltet werden, daß man mit relativ wenig Schwefelsäure beträchtliche Mengen Methylalkohol in den Äther überzuführen vermag (TELLIER, *Arch. Pharmaz.* **210**, 57 [1877]). Bei der Darstellung des Antipyrins durch Methylierung von technischem Pyrazolon gewinnt man Methyläther als Nebenprodukt. Über seine katalytische Herstellung s. Bd. **VI**, 444, E. BIRK und R. NITZSCHMANN, Metallbörse **19**, 2807, A. ULLRICH, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 1848. Er kann verwertet werden, indem man ihn mit Schwefelsäureanhydrid in Dimethylsulfat überführt. Auch als Zusatz zu Motortreibmitteln ist Methyläther vorgeschlagen worden (*Chem. Ztrlbl.* **1923**, IV, 170). *F. Ullmann* (*G. Cohn*).

Methyläthylketon, Butanon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp_{760} 78,6°; D^{20} 0,816. *Kp* des technischen Produktes 75—85°. Die Verbindung findet sich im rohen Holzgeist (KRAEMER und GRODZKI, *B.* **9**, 1921 [1876]). Sie wird in reinem Zustande durch Kochen von Methylacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (BÖCKING, *A.* **204**, 17 [1880]), durch Oxydation von sek. Butylalkohol (Bd. **II**, 715, sowie *E. P.* 166283 [1921]), technisch aus dem Nachlauf des Acetons durch fraktionierte Destillation („weißes Acetonöl") (Bd. **I**, 111). Ihre Entstehung bei der Destillation des rohen holzessigsauren Kalkes ist auf dessen Gehalt an propionsaurem Calcium zurückzuführen, das, mit essigsaurem Calcium zusammen erhitzt, sie liefert (SCHRAMM, *B.* **16**, 1581 [1883]). Methyläthylketon dient als Lösungsmittel (s. Bd. **VII**, 379), besonders für die Herstellung von Zaponlacken (Bd. **VIII**, 258, 264) sowie für die Gewinnung von Methyljonon. *F. Ullmann* (*G. Cohn*).

Methylchlorid s. Bd. **I**, 236.

Methylcyclohexanol (Methylanol, *I. G.*, Methylhexalen, DEUTSCHE HYDRIERWERKE A. G., Berlin-Charlottenburg) s. Bd. **III**, 513.

Methylcyclohexanon (Methylanon, *I. G.*) s. Bd. **III**, 515.

Methylenblau I a (*I. G.*), D (*Ciba*) zinkfrei, G (*Ciba*) Zinkdoppelsalz, BB, BBI (*Sandoz*), D und andere Marken (*Geigy*) ist der Hauptvertreter der basischen Thiazinfarbstoffe und ist sowohl als Chlorid wie auch als Zinkchlorid-Doppelsalz, mit einer halben Molekel Zinkchlorid und einer halben Molekel Wasser zusammen krystallisierend, im Handel. Der Farbstoff wurde zuerst von CARO 1876 aus Nitrosodimethylanilin durch Reduktion zu p-Aminodimethylanilin und Oxydation dieser Base mit Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff hergestellt (*D. R. P.* 1886 und 24125, *Friedländer* **1**, 247 und 249).

Cl · $(CH_3)_2N$—[S, N]—$N(CH_3)_2$

Heute wird die Fabrikation in folgenden 3 Stufen vollzogen.

1. p-Aminodimethylanilin wird in Gegenwart von Natriumthiosulfat zur Thiosulfosäure (I) oxydiert. 2. Die Thiosulfosäure wird mit Dimethylanilin und Bichromat zu dem unlöslichen Indamin (II) oxydiert. 3. Das Indamin schließt sich beim Kochen mit Chlorzink unter Schwefelsäureabspaltung zum Leukomethylenblau zusammen (III), das zum Farbstoff oxydiert wird. In der Praxis werden die einzelnen Zwischenprodukte weder abgeschieden noch gereinigt (*D. R. P.* 45839 [1887], *Friedländer* **2**, 144).

$(CH_3)_2N$—⬡—$S \cdot SO_3H$, —NH_2 (I) → $(CH_3)_2N$—⬡—$S \cdot SO_3H$—⬡—N=⬡=$N(CH_3)_2$ · Cl (II) →

$\left((CH_3)_2N$—⬡—S, NH—⬡—$N(CH_3)_2 \right)$ Cl $ZnCl_2$ (III)

Ausführliche Angaben über die technische Herstellung s. FIERZ, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, S. 185.

Das dunkelblaue oder bronzierende rotbraune Pulver löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Wegen der guten Chlor-, Wasch- und Lichtechtheit gehört es zu den am meisten verwendeten basischen Farbstoffen. Durch Oxydationsätzen wird der Farbstoff zerstört, gegen Reduktionsätzen dagegen ist er beständig. Außer in direkter Färbung dient er auch viel zum Schönen stumpfer Färbungen, wie Alizarinblau, Indigo, Blauholz. Die zinkfreien Marken dienen als Methylenblau-D-Marken im Kattundruck und in der Seidenfärberei.

Die Marken TJ und TGO (*Ciba*) sind grüner.

$C_2H_5\,NH-C_6H_3(CH_3)-S(Cl)=C_6H_3(-N=)-NH\cdot C_2H_5$

Die Marke NNX (*I. G.*) ist der 1891 von WEINBERG erfundene basische Thiazinfarbstoff. Er färbt tannierte Baumwolle voller und rötlicher als die Ia-Marke. *Ristenpart.*

Methylenchlorid, Dichlormethan, CH_2Cl_2, ist eine farblose, chloroformartig riechende, nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeit. *Kp* 41–42°; D^{15} 1,337. Die Darstellung dürfte wohl hauptsächlich durch Chlorieren von Methylchlorid erfolgen, das zweckmäßig aus Methanol und Salzsäure katalytisch gewonnen wird (*I. G., D. R. P.* 444 799, 503 716). Eine Anzahl der hierfür vorgeschlagenen Verfahren ist unter Methylchlorid (Bd. **I**, 237), Chloroform aus Naturgas (Bd. **III**, 368), Erdgas (Bd. **IV**, 492) und Methanol (Bd. **VII**, 538) erwähnt, da bei der Chlorierung von Methan Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff entstehen (MARTIN, FUCHS, *Ztschr. Elektrochem.* **27**, 150 [1921], SCHLEEDE, LUKOW, *B.* **55**, 3710 [1922]). Für die Herstellung von Methylenchlorid ist es wichtig, mit einem Überschuß von Methan zu arbeiten oder Methylchlorid (REGNAULT, *A.* **33**, 328 [1840]) bzw. Gemische von Methylchlorid und Methan bei erhöhter Temperatur zu chlorieren.

Nach dem *Ost. P* 103 914 [1916] der *Scheideanstalt* wird ein Gemisch von 1 *Vol* Cl_2 und 4–6 *Vol.* CH_4 bei 400–600° durch erhitzte Rohren geleitet, wobei 100 Tl CH_3Cl und 85 Tl CH_2Cl_2 entstehen. Nach dem *E P.* 283 119 [1928], *F P* 646 661 der *I G.* werden 3 *Vol.* CH_3Cl und 1 *Vol* Cl_2 mit 120 *l* Stundengeschwindigkeit durch ein ev. belichtetes, 800 cm^3 fassendes, auf 360–380° erhitztes Rohr, das auch Katalysatoren enthalten kann, geleitet, wobei 92% CH_2Cl_2, 3% $CHCl_3$ und Spuren von CCl_4 entstehen Nach dem *D R P* 472 421 (*A P.* 1 572 513) von S KARPEN & BROS, Chicago, wird ein Gemisch von 100 *Vol.* Cl_2, 100 *Vol.* CH_3Cl und 200 *Vol.* CH_4 durch ein auf 400–500° erhitztes Quarzrohr im Kreisprozeß geleitet, wobei 80% CH_2Cl_2, 15% $CHCl_3$ und 5% CCl_4 erhalten werden Der gebildete HCl wird mit Wasser ausgewaschen, die Reaktionsprodukte verdichtet und das unverbrauchte CH_4 und CH_3Cl nach Hinzufugung neuer Mengen Ausgangsmaterial wieder verarbeitet.

Das Methylenchlorid laßt sich bei all diesen Verfahren durch fraktionierte Destillation isolieren. Man kann aber auch nach dem *A. P* 1 565 345 von TH. GOLDSCHMIDT A G., Essen, die Reaktionsmasse mit Kalkmilch unter Druck behandeln, wobei CH_3Cl in Methylalkohol verwandelt wird, und das CH_2Cl_2 dann kondensieren Zu erwahnen ist ferner das *D R P.* 416 014 der SOC CHIM DES USINES DU RHÔNE, wonach Tetrachlorkohlenstoff mit der berechneten Menge Ferrohydroxyd (hergestellt aus $FeSO_4$ und Natronlauge) reduziert wird, wobei Methylenchlorid in einer Ausbeute von 70% entsteht (vgl auch Bd. **III**, 367)

Das Methylenchlorid wird von der *I. G.* hergestellt. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze und Kautschuk. Jedoch darf damit nur in gut ventilierten Räumen gearbeitet werden. Es findet ferner unter dem Namen Solaesthin Verwendung zur Erzeugung leichter Narkosen. *F. Ullmann.*

Methylengrau (*Geigy*) ist gleich Echtgrau, Bd **IV**, 100.

Methylengrau B neu (*I. G.*) ist ein basischer Azinfarbstoff, besonders für Kattundruck geeignet. *Ristenpart*

Methylengrün (*Geigy*), GG (*I. G.*), P extra (*Ciba*), G extra (*Sandoz*) ist der von ULRICH 1886 durch Behandeln von Methylenblau in saurer Lösung mit salpetriger Säure nach *D. R. P.* 38979 erhaltene basische Azinfarbstoff, Mononitromethylenblau (*Fierz* 373), als Zinkchlorid-Doppelsalz. Er erzeugt ein licht- und waschechtes sattes Grün auf tannierter Baumwolle und wird im großen Maßstab in der Seidenschwerschwarzfärberei gebraucht.

$(CH_3)_2N-C_6H_3(-S(Cl)=)(-N=)C_6H_2(NO_2)-N(CH_3)_2$

Ristenpart.

Methylenheliotrop O, -violett, 3 RA extra (*I. G.*) sind basische Azinfarbstoffe. Heliotrop wurde 1888 von COBENZL durch Zusammenoxydieren von p-Aminodiphenylamin, Anilin und o-Toluidin nach *D. R. P.* 49853, das Violett 1887 von ULRICH durch Zusammenoxydieren von p-Aminodimethylanilin und Anilin erhalten. Ersteres dient zum Weißfärben der Seide, letzteres im Kattundruck. *Ristenpart.*

Methylhydrastinin (*Merck*), salzsaures Methylhydrastinin.

Darstellung nach *D. R. P.* 279 194. 3,4-Methylendioxyphenyl-N-formylisopropylamin wird in Toluollösung mit P_2O_5 erhitzt, die Masse mit Eis zersetzt und ausgeäthert. Die saure wasserige Lösung wird mit Alkali versetzt und das gebildete Isochinolinderivat ausgeäthert und durch Destillation im Vakuum gereinigt (*Kp*4,5 140–142°, *Schmelzp.* 60–61°). Durch Alkylieren entsteht daraus Methylhydrastinin.

Hygroskopisches, schwach gelbliches Pulver, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Äther, Benzol und Aceton fast unlöslich. Die Lösungen sind gelb mit blauer Fluorescenz. Anwendung als blutstillendes Mittel bei Uterusblutungen. Tabletten zu 0,02 *g*, Ampullen zu 1,2 cm^3 einer 2%igen Lösung. *Dohrn.*

Methylieren s. Alkylieren, Bd. **I**, 235.

Methylnaphthaline finden sich in dem flüssig bleibenden, zwischen 220–270° übergehenden Teil des Steinkohlenteers, in dem sog. Kreosotöl, worin sie nach SCHULZE (*B.* **17**, 842, 1527) zu etwa 6% enthalten sind.

Durch Behandeln des Kreosotöls mit Natronlauge und darauffolgende scharfe Fraktionierung erhielt SCHULZE eine bei 239–242° übergehende Fraktion, aus der sich beim Abkühlen das (β)-2-Methylnaphthalin abschied, das abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert wurde Blättchen mit naphthalinähnlichem Geruch, *Schmelzp.* 32,5° (34°), *Kp* 241–242°. Aus der Mutterlauge isolierte SCHULZE durch starkes Abkühlen, Filtrieren u. s. w. schließlich ein Öl, das bei –36° flüssig bleibt und bei 240–243° siedet. Dieses 1-Methylnaphthalin ist identisch mit dem von FITTIG (*A.* **155**, 112) hergestellten α-Methylnaphthalin.

Die Methylnaphthaline werden von der GES. FÜR TEERVERWERTUNG G. M. B. H. im reinen Zustande in den Handel gebracht. Zahlreiche Derivate wurden von LESSER (*A.* **402**, 1 [1913]) hergestellt. Die *I. G.* (*E. P.* 263 844 [1927]) hat durch Chlorierung mit SO_2Cl_2 das 4-Chlor-1-methylnaphthalin bzw. 1-Chlor-2-methyl-naphthalin hergestellt. Die Methylnaphthaline sowie ihre Derivate haben bis jetzt keine technische Anwendung gefunden. *F. Ullmann.*

Methylorange ist das Natriumsalz des 1875 von GRIESS, 1876 von WITT und im gleichen Jahre von ROUSSIN gefundenen sauren Azofarbstoffes aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin. Es wird wegen seiner Säureempfindlichkeit nur noch als Indicator in der Maßanalyse verwendet. Konzentration in Wasser 0,01%. Umschlagsgebiet p_H = 3,1–4,4 = rot → gelb. *Ristenpart.*

Methylrot ist Anthranilsäure-azo-dimethylanilin und Indicator in 0,04%iger Lösung für das Umschlagsgebiet p_H = 4,4 bis 0,6 = rot → gelb.

Methylviolett B, 2 B, B extra hochkonz., N blau, R extra hochkonz., RB extra, Methylviolettbase (*I. G.*) und andere Marken (*Geigy*), BB extra *konz.* (*Sandoz*) ist gleich Gentianaviolett B, Bd. **V**, 603. Die R-Marken enthalten gewöhnlich Fuchsin. Methylviolett 5 BO (*Sandoz*) ist Krystallviolett, Bd. **VI**, 833. *Ristenpart.*

Metol s. Photographie.

Mianin (FAHLBERG, LIST & CO., Magdeburg), identisch mit Chloramin, Bd. **III**, 275. *Dohrn.*

Migränin (*I. G.*). Mischung von Antipyrin (85%), Coffein (9%) und Citronensäure (6%). Wasserlösliches, bitter schmeckendes, weißes Pulver. Anwendung bei Migräne u. s. w. Tabletten zu 0,37 *g*. *Dohrn.*

Mikadoorange G, GO, 3 RO (*I. G.*) ist gleich Chloraminorange G, Bd. **III**, 277. *Ristenpart.*

Mikanit ist die Bezeichnung für ein elektrisches Isolationsmaterial, das aus Glimmerblättchen mittels Schellacks zusammengeklebt und hierauf heiß gepreßt ist.

Zur Herstellung wird der natürliche Glimmer gespalten – hierbei werden die darin vorhandenen fremdartigen Adern entfernt – und die einzelnen Blättchen mittels dünner Schellacklösung bis zu der gewünschten Stärke aufeinandergeklebt. Die so erhaltenen Platten werden dann im Vakuumschrank so weit vorgetrocknet, daß der Lack noch immer etwas elastisch bleibt, und hierauf wird unter hydraulischem Druck heiß gepreßt. Dabei wird nur noch sehr wenig Lack herausquellen können, und man erhält sehr lackhaltige Platten. Besonders für „Braun“-Mikanit ist dies von außerordentlicher Bedeutung. Bei reinem Glimmer bzw. Weiß-Mikanit ist diese starke Lackhaltigkeit haufig nicht erwünscht. In diesem Falle muß man mit noch wesentlich stärker verdünntem Lack arbeiten. Der als Lösungsmittel für den Schellack verwendete Spiritus wird in dem Vakuumtrockenschrank bei der Austrocknung verdampft und in dem angeschlossenen Oberflächenkondensator wieder gewonnen.

In dieser Weise können auch lackierte Papiere, Pertinax, hergestellt werden. Neuerdings wird an Stelle von Schellack Glyptal (Bd. VII, 11 ff.) benutzt. *F. Ullmann*

Milanol (ATHENSTÄDT und BEDECKER, Hemelingen bei Bremen), basisches trichlorbutylester-malonsaures Wismut. Weißes, wasserunlösliches Pulver, löslich in Chloroform. Anwendung als 2—10%ige Salbe, Streupulver; in Emulsionsform intramuskulär zu injizieren, bei Hautkrankheiten und Lues. *Dohrn.*

Milch ist das vom Zeitpunkte der Geburt an von den Milchdrüsen weiblicher Säugetiere gebildete Produkt, das zur vorübergehenden Ernährung der Jungen dient. Sie enthält alle die Stoffe, deren sie zu Erhaltung und Wachstum bedürfen, in ausreichendem Maße.

Der Ort der Milchbildung, die Milchdrüse, ist nach ihrem ganzen Aufbau als eine modifizierte Schweißdrüse zu betrachten. Sie besitzt ebenso wie diese ein einschichtiges Epithel, im Gegensatz zu den Talgdrüsen, die ein mehrschichtiges Epithel besitzen. Die Ausführungsgänge mehrerer Einzeldrüsen münden in einen gemeinsamen Kanal und bilden so gewissermaßen ein organisches Ganzes, ein Drüsenläppchen. Mehrere dieser Kanäle streben größeren Kanälen zu, deren verschiedene sich wieder vereinigen, bis schließlich alle in einen größeren Hohlraum, die Milchzisterne, münden; die mit der Hautoberfläche durch die Zitze in Verbindung steht. Die Zahl der Zitzen gibt somit die Zahl der – voneinander unabhängigen – Drüsenkomplexe wieder. Ziege, Schaf, Mensch besitzen deren je 2, das Rind 4, bei Hunden und Schweinen betragen sie 10—12 und mehr. Beim Rind sind je 2 solcher Komplexe von einer bindegewebigen Kapsel umschlossen, von welcher netzartige Stränge in die Drüsenmasse eindringen und ein Stützgerüst für diese bilden; durch diese Kapsel wird das gesamte Euter in eine rechte und eine linke Euterhälfte getrennt.

Darüber, in welcher Weise die Milchsekretion zustande kommt, sind verschiedene Hypothesen und Theorien aufgestellt worden. Die meisten stimmen darin überein, daß die Abstoßung des Jungen nur die indirekte Ursache ist; sie bestimmt den Moment, in dem die Sekretion einsetzt und die bisherige placentare Ernährung ablösen soll. Unter den neueren Theorien ist in erster Linie die von SCHEIN zu nennen. Er nimmt an, daß im Verlauf der Trächtigkeit Stoffe im mütterlichen Blut gebildet werden, die die Aufgabe haben, das ernährende Organ zur Bildung von Nährmaterial für das werdende Junge zu befähigen. Diese Stoffe werden zunächst zum größten Teil von der Placenta beansprucht; ein geringer Überschuß dient dazu, die Milchdrüse zum Wachstum anzuregen. Nach der Geburt wirken diese Stoffe ausschließlich auf diese und veranlassen sie zur Milchbildung. Diese „milchfähigen“ Stoffe, Hormone genannt, werden bei erneuter Gravidität zum Teil wieder von der Placenta beansprucht, wodurch die Lactationsdauer abgekürzt wird.

Der Umfang der Milchbildung wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt, deren wichtigster der Umfang des Milchdrüsengewebes ist. Nicht die Größe des Gesamteuters, sondern die relative Menge an eigentlichem Drüsengewebe ist für die Höchstmilchleistung maßgebend. Bindegewebsreiche Euter können einen sehr großen Umfang besitzen; trotzdem aber enthalten sie nur wenig Drüsenmasse, und ihre Milchleistung ist naturgemäß geringer als die anderer, vielleicht kleinerer Euter, bei denen jedoch die Bindegewebsmasse zugunsten der Drüsenmasse stark zurücktritt. Der zweitwichtigste Faktor ist die Menge an Material, das der Drüse für die Milchbildung zur Verfügung steht. Je größer seine Menge ist, umso größer ist — natürlich innerhalb der Grenzen der Leistungsfähigkeit der Drüse — auch die gebildete Milchmenge. Da das Material schließlich dem Futter entstammt, so ergibt sich, daß nur reichliche Fütterung der milchgebenden Individuen die Höchstleistung an Milch zu gewährleisten vermag. Auch Arbeitsleistungen, die einen Teil der in der Nahrung gelieferten Energie beanspruchen, setzen somit bei gleichbleibender Ernährung den Milchertrag herab; reichlichere Ernährung, die bei ruhenden Tieren zu Masterscheinungen führen würde, kann die

Erträge an Milch wieder heben. Durch Krankheiten kann die Milchergiebigkeit herabgesetzt werden; besonders wenn die Milchdrüse selbst erkrankt ist oder Fiebererscheinungen auftreten, geht die Milchmenge erheblich zurück.

Gewinnung der Milch. Der Milchdrüse wird die Milch durch Saugen oder durch Druck auf die Zitze entzogen. In beiden Fällen wird der Schließmuskel der Zitze geöffnet, und die gebildete, in der Zisterne befindliche Milch kann ungehindert austreten. Die Gewinnung der Milch unserer Haustiere erfolgt durch das Melken, welches darauf beruht, daß man die in der Zitze befindliche Milch durch Daumen und Zeigefinger von der darüber in der Zisterne befindlichen abschnürt und durch Entlanggleitenlassen der zusammengepreßten Finger an der Zitze (Strippen, Knebeln) oder durch Ballen der übrigen Finger zur Faust (Fäusteln) aus der Zitze herauspreßt. Diese Manipulation wird so oft wiederholt, als sich noch Milch in der Zisterne befindet. Zum Schlusse wird durch Walken des Euters die in den Milchkanälen befindliche Milch in die Zisterne gedrückt und ebenfalls ermolken. In den letzten Jahrzehnten sind erfolgreiche Versuche gemacht worden, das Handmelken durch Maschinenmelken zu ersetzen.

Die neueren Melkmaschinen sind ausschließlich kombinierte Saug- und Druckmaschinen. Das Prinzip ist folgendes: In einem Windkessel wird durch eine Pumpe ein luftverdünnter Raum erzeugt, der durch Rohrleitungen auf die festgeschlossene Milchkanne und die daran befestigten Melkelemente (Abb. 218) übertragen wird. Diese sind mit Gummi ausgekleidete Metallbecher, die über die Zitze gestreift werden, aus denen durch die Luftverdünnung die Milch entzogen wird. Zur wechselweisen Unterbrechung der Saugwirkung sind an den Melkbechern oder Milcheimern sog. Pulsatoren angebracht. Abb. 219 zeigt die Wirkung eines solchen bei der Moment-Melkmaschine. Durch die Vakuumleitung wird in dem Innenraum *i* des Melkbechers ein luftverdünnter Raum hergestellt, der sich durch das Loch *f* auch auf den Außenraum ausdehnt; dieser steht mit der Außenluft in Verbindung durch eine Öffnung, die durch das Kugelventil *k* verschlossen wird; durch die Luftverdünnung in *a* wird *k* gehoben. und die einströmende Luft schnürt den Zitzengummi an der dünnsten Stelle bei *a* zusammen. Die ausströmende Milch verschließt die kleine Öffnung *f*; es findet Druckausgleich zwischen dem Raum *a* und der Außenluft statt, und *k* senkt sich wieder. Beim Nachlassen des Milchstromes wird *f* wieder frei, und es findet Druckausgleich zwischen *a* und *i* statt.

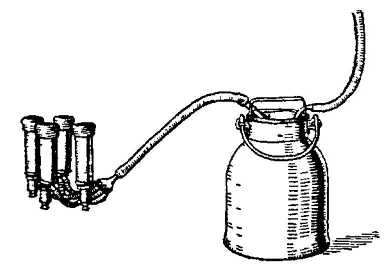


Abb. 218 Moment-Melkapparat von BUDACH & SOHNE, Flensburg.

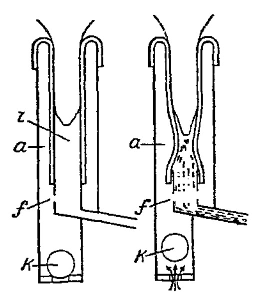


Abb. 219. Schema des Moment-Pulsators von BUDACH & SOHNE, Flensburg.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Die Milch der Menschen und aller bisher untersuchten Tierarten besteht aus Eiweißkörpern, Fett, Kohlenhydraten und Salzen, die in Wasser teils echt, teils kolloidal gelöst, teils emulgiert sind. In echter Lösung befindet sich der Milchzucker, ein Teil der Salze sowie eine Reihe anderer Substanzen, die in nur sehr geringer Menge in der Milch vorkommen; kolloidal gelöst sind der Rest der Salze und die Eiweißkörper, u. zw. in fein disperser Form Albumin und Globulin, in grob disperser Form der Käsestoff; das Fett ist in Form einer Emulsion vorhanden.

Die mittlere Zusammensetzung verschiedener Milcharten ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Trocken-Substanz %	Eiweiß-körper %	Casein %	Albumin und Globulin %	Fett %	Milch-zucker %	Asche %
Kuhmilch	12,2	3,5	3 0	0,5	3,2	4,8	0,7
Ziegenmilch	12,4	3,6	2,8	0,8	3,5	4,5	0,8
Schafmilch	21,0	7,0	5,5	1,5	8,0	5,0	1,0
Büffelmilch	19,1	5,2	4,5	0,7	8,0	5,0	0,9
Stutenmilch	9,3	2,0	1,2	0,8	1,0	6,0	0,3
Eselinnenmilch	9,0	1,5	0,9	0,6	1,1	6,0	0,4
Frauenmilch	12,8	1,6	0,8	0,8	3,5	6,5	0,2

Bei den Wiederkäuermilcharten überwiegt in der reifen Milch unter den hitzekoagulablen Eiweißkörpern das Albumin, während Globulin nur in äußerst geringen Mengen auftritt. In anderen Milcharten, z. B. der Hunde- und Frauenmilch, ist Globulin in ebenso großen oder größeren Mengen enthalten als Albumin; im Colostrum der Wiederkäuer ist Globulin in bei weitem überwiegender Menge vorhanden. Das Colostrum besitzt überhaupt noch stark serösen Charakter, weil die Milchdrüse in den ersten Tagen ihrer Tätigkeit noch nicht ihre vollkommene Funktionstüchtigkeit erlangt hat; die typischen Milchbestandteile, Casein und Milchzucker, finden sich nur in relativ geringen Mengen vor. Die Serumbestandteile ähneln hinsichtlich der Menge und Zusammensetzung denen des Blutes; das Fett wird direkt als Fremdkörper empfunden; daher das Auftreten der sog. Colostrumkörperchen, die nichts anderes sind als Phagocyten, die mit Fetttröpfchen beladen sind. Auch bei Euterkrankheiten und am Ende der Lactation nimmt das Sekret colostrale Beschaffenheit an, ebenfalls ein Zeichen verminderter Funktionstüchtigkeit. Die verschiedene Zusammensetzung der Milcharten ist in der verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeit, anatomischen Verhältnissen und Lebensbedingungen der Jungen begründet; schnell wachsende Tiere benötigen z. B. eine eiweißreichere Nahrung mit einem erhöhten Gehalt an phosphorsaurem Kalk als langsam wachsende u. s. w. Selbst verschiedene Rassen der gleichen Tierart produzieren eine verschieden zusammengesetzte Milch; die Milch der Niederungsrinder z. B. ist im allgemeinen gehaltärmer als die des Gebirgsviehs. Hierbei finden sich die größten Differenzen im Fettgehalt, geringere im Gehalt an Eiweißsubstanzen, während Zucker und Asche kaum Differenzen zeigen.

In einem gesunden Euter wird die Milch in sterilem Zustande secerniert, aber schon im Euter durch Bakterien, die von außen durch die Zitzenmündung eindringen, infiziert, so daß keimfreie Milch nur in den seltensten Fällen erhalten wird, sobald der in der Zitze befindliche Bakterienpfropfen durch die zuerst ermolkene Milch herausgespült worden ist. Beim Melkakt und bei der Behandlung der Milch nach dem Melken findet eine weitere Infektion statt, durch welche je nach der mehr oder minder großen Sorgfalt, die auf die Gewinnung der Milch verwendet wird, eine minder oder mehr infizierte Milch resultiert. Die Keime, die auf diese Weise in die Milch gelangen und sich in ihr vermehren, sind je nach den gegebenen Verhältnissen verschieden; nur eines steht fest, die Milchsäurebakterien, die in älterer Milch prädominieren, sind kurz nach dem Melken nur in ganz untergeordneter Zahl vorhanden, während die verschiedensten anderen, die Erd-, Luft- und Kotbakterien, überwiegen. Bei Weidegang während des Sommers prädominieren die ersteren, während die Kotbakterien besonders bei Stallfütterung in der Milch auftreten. Sie sind vorzugsweise Anaerobier, können also unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht voll zur Entwicklung kommen, mit Ausnahme des Bacterium coli, welches in Stallmilch neben den später hinzugelangenden Milchsäurebakterien oft die Milchflora beherrscht. Die Erdbakterien, die zugleich Sporenbildner sind, sind zum Teil obligate Aerobier, also in der Milch sehr wohl entwicklungsfähig. Da ihre Sporen gegen Erhitzung sehr widerstandsfähig sind, ist die Weidemilch besonders schwer zu sterilisieren. Am häufigsten finden sich folgende Mikroorganismen in der Milch vor:

a) Säurebildner. Milchsäurebakterien (Kokken und Stäbchen), Coli- und Aerogenesbakterien, Buttersäurebacillen, säure- und labbildende Kokken. *b)* Alkalibildende. Mikrokokken, Bact. proteus, Bact. Zopfii, Fluorescenten. *c)* Sporenbildende Proteolyten. Bac. mesentericus, subtilis, mycoides, megatherium *d)* Verschiedene sporenbildende Fäulniserreger, wie Bac. putrificus, Paraplectrum foetidum, Clostridien u. s. w. *e)* Hefen- und Schimmelpilze.

In älterer Milch finden sich vorzugsweise Milchsäurestreptokokken, deren Optimaltemperatur, etwa 25°, sich der Zimmertemperatur nähert, bei welcher andere Bakterien, die zudem meist säureempfindlich sind, sich nur schlecht entwickeln.

Einige der genannten Mikroorganismen, z. B. Milchsäurelangstäbchen, säurelabbildende Kokken, gewisse Fäulniserreger und Schimmelpilze, sind für die Käsereifung von Bedeutung.

Milchkonservierung. Der Zweck der Haltbarmachung der Milch kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Die Milch kann entweder auf so niedrige Temperaturen gebracht werden, daß die in ihr enthaltenen Mikroorganismen, ohne abgetötet zu werden, in ihrer Entwicklung gehindert werden, oder es werden Mittel angewandt, um die Bakterien zu vernichten. Diese Mittel sind teils physikalischer, teils chemischer Natur. Unter den physikalischen Mitteln steht die Hitze an erster Stelle und wird zu diesem Zweck schon lange angewandt. Das Devonshire-Verfahren der Rahmgewinnung, das darauf beruht, daß die zur Entrahmung aufgestellte Milch nach etwa 12stündigem Stehen bis nahezu zum Siedepunkt erhitzt wird, so daß eine süße Magermilch erhalten wird, im Gegensatz zu den übrigen Sattenaufrahmungsverfahren (vgl. S. 571), wurde schon im Jahre 1784 von KRÜNITZ beschrieben. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts benutzte APPERT die Hitze zur Konservierung der von ihm hergestellten kondensierten Milch. Ausgedehnte Verbreitung zur fabrikmäßigen Herstellung von Dauermilch hat die Hitze aber erst seit einem Menschenalter gefunden.

In der gewöhnlichen Molkereipraxis hat das Pasteurisieren, d. h. das Erhitzen der Milch auf Temperaturen unter 100°, die weiteste Verbreitung gefunden. Die hauptsächlichsten Pasteurisiermethoden sind folgende:

1. Die Hocherhitzung, 2. die Dauererhitzung.

Die Hocherhitzung besteht darin, daß die Milch beim Durchfließen durch mit Dampf heizbare Apparate rasch auf die Temperatur von etwa 85—95° erhitzt und dann mittels eines Kühlers wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird. Die Erhitzungsdauer beträgt oft weniger als 1′, selten mehr als 2—3′. In dem sog. Momenterhitzer von TÖDT wird die Milch in etwa 1 *mm* dicker Schicht nur für wenige Sekunden auf beliebige Temperaturen bis zu 120° gebracht. Um die der Milch zugeführte Wärme nicht ungenützt zu lassen, sind sog. Rückkühl- oder Regenerativerhitzer konstruiert worden, bestehend aus einer Kombination von Pasteurisierapparaten und Wärmeaustauschern, in welchen die Hitze der pasteurisierten Milch auf kalte Vollmilch übertragen wird, wodurch diese vorgewärmt wird und gleichzeitig die pasteurisierte Milch vorkühlt. Die gebräuchlichen Pasteurisierapparate (Abb. 220, Apparat 4) sind doppelwandige Gefäße, durch welche Dampf spült. In ihrem Innern, dem eigentlichen Erhitzungsraum, befindet sich ein rasch laufendes Rührwerk, das die Milch an die Heizfläche und an dieser emporschleudert, so daß die Anwendung einer Milchpumpe überflüssig wird.

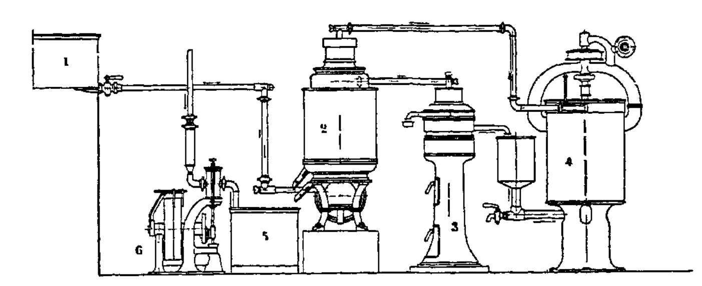


Abb. 220. Gang der Verarbeitung zur Herstellung von pasteurisierter Milch von E. AHLBORN, Hildesheim.

Den Gang der Verarbeitung zeigt Abb. 220. Die vom Vollmilchbehälter *1* durch den Wärmeaustauscher *2* vorgewärmte Milch wird in der Reinigungszentrifuge *3* vom Schmutz befreit, wandert dann nach dem Pasteurisierapparat *4*, von da, durch das Rührwerk gehoben, zurück nach dem Wärmeaustauscher *2*, in welchem sie vorgekühlt wird, fließt nach dem Sammelgefäß *5* und wird durch die Pumpe *6* nach dem Tiefkühler befördert. Dieser ist ein Berieselungskühler (s. Bd. **II**, 356, Abb. 127), der in seinem oberen Teil durch Brunnenwasser, in seinem unteren durch Sole gekühlt wird. Die Wirkung des Pasteurisierens ist vorzüglich, da bei 80—85° mindestens 99,8—99,9% der ursprünglichen Keimzahl vernichtet werden können.

Für die vorwiegend in Frage kommenden Zwecke des Molkereiwesens, die Pasteurisierung des Rahms, der Magermilch und sonstiger Molkereirückstände, ist

diese Art der Pasteurisierung durchaus hinreichend, für die zum menschlichen Genuß bestimmte Milch haben sich aber eine Reihe von Übelständen gezeigt, deren Beseitigung angestrebt werden mußte. Diese Übelstände sind folgende:

1. Die Milch nimmt einen Kochgeschmack an, der von Veränderungen herrührt, die einzelne Milchbestandteile beim Erhitzen erleiden; 2. die Aufrahmungsfähigkeit wird herabgesetzt; 3. die dauernde Verabreichung hochgradig erhitzter Milch an Säuglinge ruft skorbutartige Krankheitserscheinungen hervor, die sog. BARLOWsche Krankheit, die neuerdings mit dem klassischen Skorbut identifiziert worden ist.

Diese Übelstände führen dazu, die Anwendung hoher, über 80° liegender Temperaturen zu vermeiden und die schon von PASTEUR vorgeschlagenen niedrigen Temperaturen von etwa 63° zur Pasteurisierung zu verwenden. Allerdings ist es hierbei erforderlich, diese wesentlich länger, etwa 30′, auf die Milch einwirken zu lassen, daher der Name Dauerpasteurisierung. Hinsichtlich der Ausführungsform können wir 2 Arten der Dauerpasteurisierung unterscheiden: 1. die Milch wird in Flaschen der Pasteurisierung unterworfen, 2 die Milch wird in größeren Portionen im kontinuierlichen Betriebe dauerpasteurisiert und erst dann in Kannen oder Flaschen gefüllt

Die zuerst genannte Ausführungsform ist die ältere; sie hat ihren Vorläufer in dem schon erwähnten Versuch von APPERT, die kondensierte Milch längere Zeit haltbar zu machen, indem er sie, in Flaschen gefüllt, 2 h im kochenden Wasserbade erhitzte. Die neue Methode begnügt sich mit wesentlich niedrigeren Temperaturen. Die modernste Art der Dauerpasteurisierung in Gefäßen ist das sog. Degermaverfahren. Die Milch wird hierbei in Glas- oder Stahlflaschen gefüllt, die auf einem laufenden Bande in ein Wasserbad von etwa 70° versenkt werden. Nachdem sie dieses in einer Zeit passiert haben, die hinreichend ist, um die Milch 1/2 h auf 63° zu erhitzen, gelangen sie in das Kühlbad, in dem sie wieder auf Wassertemperatur abgekühlt werden. Bei Verwendung von Stahlflaschen kann das Einbringen in das heiße bzw. kalte Wasserbad direkt erfolgen, wahrend bei Glasflaschen die Temperatur nur allmahlich gesteigert bzw. gesenkt werden kann.

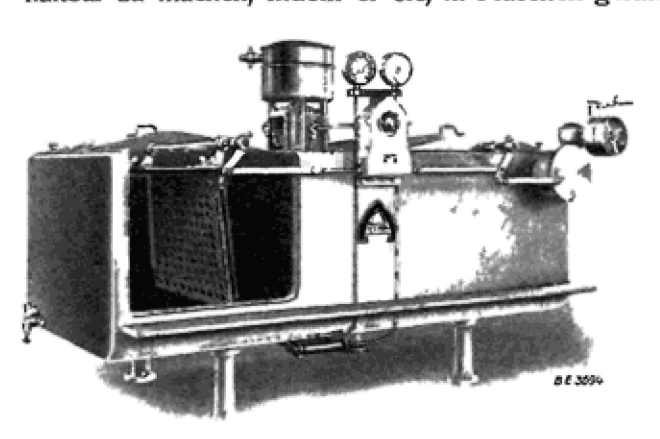


Abb 221 Astra-Dauerheißhalter der BERGEDORFER EISENWERKE A. G, Bergedorf.

Weit größere Verbreitung hat die Dauerpasteurisierung im kontinuierlichen Betriebe erfahren. Die Milch wird in einem gewöhnlichen Pasteurisierapparat auf 63° erhitzt und gelangt dann in einen 4-Zellen-Heißhalter, in dem sie auf dieser Temperatur gehalten wird (Abb. 221). Die nebeneinander oder im Quadratverbande angeordneten Zellen sind von einem Dampfmantel umgeben, durch welchen während des Betriebes Dampf strömt. Jede einzelne dieser Zellen wird in 15′ gefüllt. Zu Beginn der Füllung der 4. Zelle entleert sich automatisch die erste Zelle, die dadurch zu erneuter Benutzung frei wird. Bei ihrer Füllung wird die 2. Zelle entleert u.s.w., so daß die Milch jeder Zelle stets 30–45′ auf 63° gehalten wird. Der Apparat ist mit einem schaumzerstörenden Ruhrwerk, Fernzeiger, Schreibthermometer ausgestattet.

Bei den Röhrenerhitzern wird die Milch durch ein mit heißem Wasser geheiztes Rohrsystem geschickt und in gleicher Weise gekühlt. Die Milch soll hierbei

vor Luftzutritt geschützt werden, der schädigend auf ihren Vitamingehalt wirkt. Im Montanaerhitzer des BERGEDORFER EISENWERKES wird die erhitzte Milch in der Weise vorgekühlt, daß die Kühlrohre von roher unerhitzter Milch umspült werden, so daß diese gleichzeitig vorgewärmt wird. Bei den in neuester Zeit aufgekommenen Plattenpasteuren (Abb. 222) wird die Milch zwischen Platten, die sie zwangläufig berieselt, erhitzt.

Nach Untersuchungen von WEIGMANN (Mitteil. des Deutschen Milchwirtschaftl. Vereins **1914**, 149) war die Keimzahl von 30' lang auf 60—64° erhitzter Milch auf etwa 4% der ursprünglichen herabgedrückt worden. Es fanden sich nur noch Milchsäurebakterien, Kurzstäbchen, gelbe Kokken und vereinzelt Bacillus mesentericus vor; die Aufrahmfähigkeit war nur wenig herabgesetzt. Die Erhitzung der Milch auf 64—66° hatte eine Reduktion der Keimzahl auf 0,7% der ursprünglichen zur Folge; an Bakterien fanden sich nur noch Milchsäurebakterien und gelbe Kokken vor; dagegen war die Aufrahmungsfähigkeit sehr stark beeinträchtigt. Bei noch höheren Temperaturen wurden auch die Milchsäurebakterien vernichtet, in der Milch verblieben nur noch Sporenbildner. Die Veränderungen der Milch beim Aufbewahren waren infolgedessen dieselben, welche hochgradig sterilisierte Milch erleidet. Höhere Temperaturen als 63—64° sind somit zu vermeiden, aber auch unnötig, da auch die niedrigeren Temperaturen bei genügender Einwirkungsdauer vollkommen hinreichend sind, um den weitaus größten Teil der Mikroorganismen der rohen Milch, vor allem auch die in ihr enthaltenen Krankheitskeime — Tuberkelbacillen — abzutöten. Dabei behält die Milch in biologischer wie bakteriologischer Hinsicht fast vollkommen den Charakter einer Rohmilch. Die Haltbarkeit der Milch ist um 36—48^{h}, bei niedrigeren Temperaturen noch länger erhöht, die Veränderungen sind die gleichen wie bei Rohmilch (Sauerwerden).

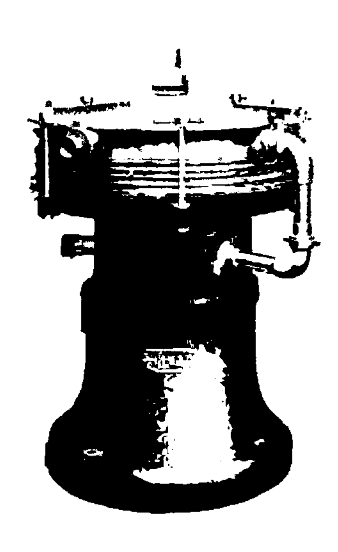


Abb. 222. Plattenpasteur von E. AHLBORN, Hildesheim.

Da beim Pasteurisieren die kochbeständigen Bakteriensporen nicht vernichtet werden, wird auch nur eine beschränkte Verlängerung der Haltbarkeit erreicht, meist von 2—3 Tagen. Sog. „Dauermilch", von der eine Haltbarkeit von mehreren Wochen und Monaten verlangt wird, muß sterilisiert werden, eine irreführende Bezeichnung, da vollkommene Sterilität nur in den seltensten Fällen erreicht wird. Die widerstandsfähigsten Sporen können nur durch Temperaturen vernichtet werden, welche die Milch selbst in weitestgehendem Maße verändern. Man begnügt sich infolgedessen damit, die am leichtesten zu vernichtenden Sporen, die in der Regel die weitaus überwiegende Hauptmenge ausmachen, zu zerstören, und hat Sorge zu tragen, daß die noch in der Milch verbleibenden Sporen keine Gelegenheit finden, wieder auszukeimen. Die zur Verwendung gelangenden Temperaturen übersteigen nur selten 105°; die Dauer der Einwirkung beträgt wenige Minuten bis $^{1}/_{2}{}^{h}$.

Die Sterilisatoren sind Autoklaven meist von rechteckiger Form, in welchen die auf Flaschen oder in Dosen gefüllte Milch erhitzt wird. Die Verschlüsse der Flaschen sind zunächst nur lose aufgelegt und werden erst nach Beendigung des Sterilisierens auf den noch heißen Flaschen befestigt, während die Blechdosen vor dem Sterilisieren verlötet werden. Das einmalige Sterilisieren ist in der Praxis die Regel; in seltenen Fällen wird der größeren Sicherheit halber die fraktionierte Sterilisation angewandt, die in einer 2—3maligen Sterilisation in Abständen von 24^{h} besteht. Das Auskeimen der in der Milch verbleibenden Sporen wird wirksam durch Tiefkühlung unterdrückt, da die Sporen ausnahmslos thermophil sind. Um die bei sehr langer Aufbewahrung sich lästig bemerkbar machende Aufrahmung zu verhindern, wird die Milch vor dem Sterilisieren homogenisiert.

Das Homogenisieren bewirkt eine derartige Zerkleinerung der Fettkügelchen, daß der Reibungswiderstand, den sie beim Aufsteigen durch das Milchplasma zu überwinden haben, der Auftriebskraft so nahe kommt, daß die Aufrahmung nahezu vollkommen aufgehoben wird. In dem gleichen Medium verhält sich ja die Auf-

rahmungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Oberfläche des Fettkügelchens oder umgekehrt proportional dem Quadrat seines Durchmessers.

Bei genügender Zerkleinerung der Fettkügelchen wird also eine Aufrahmung praktisch unmöglich gemacht.

Die erste Homogenisiermaschine wurde von dem französischen Ingenieur JULIEN 1890 erfunden, von A. GAULIN verbessert und 1900 auf der Pariser Weltausstellung vorgeführt (*F. P.* 323 875). GAULIN preßte die Milch durch feine Röhren (etwa 0,5 *mm* Durchmesser) unter einem Druck von 300–350 *Atm.* gegen einen etwas abgerundeten, konkav geschliffenen Korper, der federnd, mit Abflußkanälen versehen, in das Mündungsrohr hineinragte. Infolge des hohen Druckes des ausgespritzten Flüssigkeitsstrahls wirkte dieser auf die Konkave wie ein Sandstrahlgebläse und nützte diese schon nach Durchgang von 1500–2000 *l* Milch sehr stark ab. Der Maschinenfabrikant WILHELM G. SCHRÖDER, Lübeck, baute zusammen mit dem Chemiker J. M. BERBERICH eine Homogenisiermaschine (*D. R. P.* 163 372 [1904]), die Milch mit etwa 150 *Atm.* gegen einen mit Schneckengängen versehenen Achatkegel preßt, welcher durch den Druck der die Gänge durchlaufenden Milch in schnelle Umdrehung versetzt wird und so die Milchkügelchen an der Mündungswand zerreibt. Aus dieser Maschine ging die SCHRÖDERsche Homogenisiermaschine hervor. Sie enthält als wesentlichen Bestandteil einen mechanisch angetriebenen rotierenden Kegel aus Nickelstahl. Abb. 223 zeigt einen Schnitt durch den Homogenisator von WILHELM G. SCHRÖDER NACHF., A. G., Lübeck.

Er besteht aus: 1. dem Gehäuse *d* mit Austrittstutzen *b*, Stopfbüchse und Handrad *h*; 2. dem Mundstück *a* mit Eintrittstutzen; 3. der Welle *f* mit Stufenkopf *g*, der mit kegelförmigen Flächen versehen ist. Die Welle *f* wird mittels Kette und Kettenräder angetrieben und durch das Rad *k* auf die Sitze gepreßt. Je intensiver man homogenisieren will, umso kräftiger wird das Handrad angezogen und der Druck der hindurchtretenden Milch erhöht. Das an dem Pumpenkörper sitzende, in der Abbildung nicht sichtbare Manometer zeigt den jeweiligen Druck an. Die Milch tritt also durch den Eintrittstutzen des Mundstücks ein, wird mit einem Druck von 100–300 *Atm.* durch den Stufenkopf hindurchgepreßt, dort von dem rotierenden Stufenkopf stark zerrieben und fließt dann als homogenisierte Milch durch den Austrittstutzen wieder ab. Bei dem Stufenkopf mit kegelförmigen Flächen besteht der arbeitende Kegel aus mehreren miteinander verbundenen Kegeln. Der Zwischenraum zwischen Kegel und Sitz ist bei den einzelnen Stufen verschieden, u. zw. bei dem kleinsten Kegel am größten und bei dem größten am kleinsten. Hierdurch wird die Milch beim Durchfließen der kleinen Stufe erst vorhomogenisiert und nachher beim Durchtritt durch die große Stufe fertig homogenisiert. Neuerdings baute WILHELM G. SCHRÖDER NACHF., A. G. ein Homogenisierungsventil, bei dem die Milch über zwei zentrisch ineinanderliegende und aufeinander reibende Ringflächen läuft, wodurch sie homogenisiert wird.

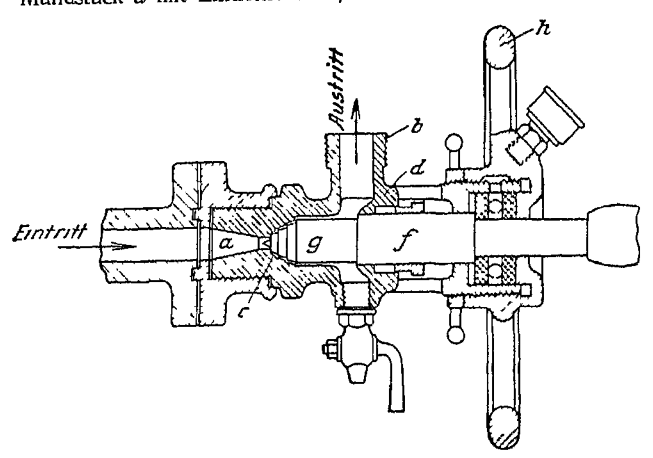


Abb. 223. Schnitt durch die Homogenisiermaschine von WILHELM G. SCHRÖDER NACHF., A.-G., Lübeck.

Die Milch muß vor dem Homogenisieren auf etwa 70° vorgewärmt werden. Der Apparat eignet sich auch zur Vermischung von Magermilch mit Fremdfetten, z. B. zur Herstellung von sog. Kälberrahm u. s. w. Die Fettkügelchen sind in homogenisierter Milch so fein zerteilt, daß ihre Größe zum Teil nicht mehr feststellbar ist. Homogenisierte Milch rahmt nur sehr unvollkommen auf und ist auch mittels der Zentrifuge kaum zu entrahmen. Ein ähnlicher Effekt wird übrigens auch erzielt, wenn Milch bei 50–60° im Butterfaß behandelt wird.

Der verschiedentlich gemachte Vorschlag, Milch durch Kälte (Gefrieren) zu konservieren, hat keine Verbreitung gefunden, einmal deswegen, weil durch die Kälte keine Vernichtung, sondern nur eine Hemmung der Lebenstätigkeit der Bakterien bewirkt wird, so daß die Milch nach dem Wiederauftauen der Gefahr des Verderbens in demselben Maße ausgesetzt ist wie vor dem Gefrierenlassen, andererseits deshalb, weil beim Gefrieren der Milch eine weitgehende Entmischung erfolgt, so daß bei unvollständigem Auftauen ein gänzlich anders zusammengesetztes Produkt erhalten wird.

Unter den sonstigen physikalischen Methoden zur Konservierung der Milch sind zu nennen die Anwendung des elektrischen Stromes (Wechselstrom) und des ultravioletten Lichtes Beide Methoden sind kaum über das Versuchsstadium hinausgekommen und haben bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden. Da das ultraviolette Licht in Milch nur eine minimale Tiefenwirkung entfaltet, dürfte es auch in Zukunft für die Konservierung der Milch im großen nicht in Betracht kommen.

Die Sterilisierung der Milch durch Chemikalien, die hin und wieder vorgeschlagen wurde, ist gesetzlich verboten. Zur Konservierung zu Untersuchungszwecken empfiehlt sich die Anwendung von Formalin (1 Tropfen auf 100 cm^3 Milch) oder von Kaliumbichromat (0,5 cm^3 gesättigter Bichromatlösung auf 100 cm^3 Milch).

Milchpräparate. Hierunter sollen diejenigen Erzeugnisse verstanden werden, welche in dem Bestreben, die Milch als solche in eine haltbarere Form zu bringen, hergestellt werden. In Frage kommen namentlich die verschiedenen Arten von Sauermilch, Kindermilch, kondensierter Milch und Trockenmilch; im Anschluß daran soll auch das Rahmeis Erwähnung finden.

a) Sauermilchpräparate. Sie nehmen, als am längsten bekannt, die erste Stelle ein. Schon HERODOT erzählt, daß die Skythen aus Stutenmilch, die sie in Schläuche füllten, durch Schlagen „Butter" erhielten. Nun läßt sich auf die angegebene Weise aus Stutenmilch, die viel zu fettarm ist, schlechterdings keine Butter gewinnen, wohl aber stimmt seine Schilderung mit der noch heute bei den nomadisierenden Kirgisen gebräuchlichen Art und Weise der Herstellung von Kumys überein, so daß wir mit Fug und Recht schließen dürfen, daß dieser schon seit Jahrtausenden ein bei den Steppenvölkern bekanntes Sauermilchpräparat ist. Die z. Z. bei uns bekanntesten Sauermilchpräparate sind, wenn wir von der gewöhnlichen sauren oder Dickmilch absehen, Kefir und Yoghurt aus Kuh- bzw. Büffelmilch und Kumys aus Stutenmilch. Außer diesen existieren bei den Balkan- und kleinasiatischen Völkerschaften noch eine Reihe ähnlicher Sauermilchpräparate, unter denen das Mazun der Armenier und das Leben raib der Araber genannt seien. Die Gebirgsbewohner Sardiniens produzieren eine Gioddu genannte Sauermilch aus Kuh-, Schaf- oder Ziegenmilch.

Kefir ist ein im Kaukasus seit langem, in Deutschland seit 1882 bekanntes, aus Schaf-, Ziegen-, Kuh- oder Büffelmilch hergestelltes Getränk von stark moussierendem Charakter. Die Milch wird im Kaukasus in Ziegenfellschläuche gefüllt und darin einige Tage unter häufigerem Schlagen mit Kefirkörnern in Berührung gelassen. Diese selbst sind nichts anderes, als von Molke nach Möglichkeit befreiter getrockneter Kefir. In den mitteleuropäischen Kefiranstalten verfährt man folgendermaßen: Die trockenen Kefirkörner werden zunächst mit warmem Wasser aufgeweicht und dann so lange in Milch gelegt, bis sie an ihrer Oberfläche schwimmen. Dann erst sind sie reif zur Kefirherstellung. Sie werden zu diesem Zweck mit abgekochter und wieder abgekühlter Milch übergossen. Diese wird bei einer Temperatur von 20^0 aufbewahrt und nach etwa 24^h von den sehr stark aufgequollenen Kefirkörnern abgegossen. Der Abguß wird mit etwa der 5fachen Menge abgekochter und wieder auf $18-20^0$ abgekühlter Milch versetzt und in starkwandige Flaschen mit Bügelverschluß gefüllt. In den ersten Stunden werden diese zwecks feiner Verteilung des entstehenden Gerinnsels und zur Verhinderung einer Rahmbildung zeitweise kräftig geschüttelt und bis zum Konsum 1—3 Tage aufbewahrt. Die zurückbleibenden Kefirkörner werden erneut mit Milch behandelt, die dann in derselben Weise, wie geschildert, verarbeitet wird.

Die in der Milch ablaufende Gärung ist eine kombinierte Milchsäure- und alkoholische Gärung; daneben werden die Eiweißkörper zum Teil bis zu Albumosen und Peptonen abgebaut. Die zuerst, u. zw. schon am 1. Tag, einsetzende Gärung ist die Milchsäuregärung; am 2. oder 3. Tag folgt dann die alkoholische Gärung. Die Flora des Kefirs setzt sich im wesentlichen aus 2 Mikroorganismen zusammen: aus Milchsäurestäbchen und Hefen. Daneben finden sich noch, sind aber zum normalen Ablauf der Kefirgärung nicht unbedingt notwendig, Milchsäurestreptokokken und Mikrokokken. Die Hefe ist vielfach als gewöhnliche Bierhefe angesprochen worden, die Milchzucker nicht direkt vergären kann, sondern erst nach seiner durch die Säurebakterien bewirkten Spaltung. Andere Autoren nehmen eine von der Bierhefe verschiedene Kefirhefe an, welche den Milchzucker direkt vergären soll.

Während der Milchsäuregärung werden die Eiweißkörper nicht oder nur unwesentlich abgebaut. Während der alkoholischen Garung wird unter Umständen eine vorübergehende Abnahme des Säuregehalts beobachtet und gleichzeitig ein geringfügiger Abbau der Eiweißkörper, der offenbar ebenfalls durch die Hefen bedingt wird.

Die Zusammensetzung des Kefirs wurde von HAMMARSTEN folgendermaßen angegeben:

	Kefir aus Goteborg			Selbstbereiteter Kefir		
	a %	*b* %	*c* %	2tägig %	4tägig %	6tägig %
Alkohol	0,70	0,60	0,80	0,23	0,81	1,10
Milchsäure	0,81	0,61	0,76	0,66	0,83	0,90
Milchzucker	2,78	2,90	2,37	3,70	2,24	1,67
Casein	2,98	2,74	2,99	2,57	2,56	2,59
Albumin	0,28	0,17	0,10	0,42	0,40	0,39
Peptonsubstanzen	0,05	0,07	0,08	0,07	0,09	0,12
Fett	3,35	3,10	2,81	3,62	3,63	3,63
Asche	0,79	0,65	0,68	0,64	0,62	0,63
Wasser	88,26	89,10	89,41	88,09	88,79	89,00

Kumys. Der Kumys ist ein dem Kefir ähnliches Getränk, das seinen Ursprung bei den Steppenvölkern Asiens, den Kirgisen und Tataren, hat und dort fast ausschließlich aus Stutenmilch bereitet wird. Über Rußland und Österreich hat er vor etwa 50 Jahren seinen Weg auch nach Deutschland gefunden, wo er jedoch vielfach aus Kuhmilch hergestellt wird. Bei den Kirgisen und Kalmücken wird er nach RUBINSKY (Ztrlbl. f. Bakteriologie II, 28, 161 [1910]) in Lederschläuchen (Scaba), bei den Baschkiren und in den russischen Kumysanstalten in Holzgefäßen (Tschiljaks) dargestellt. In Rußland ist die Bereitung folgende: Zu fertigem Kumys wird die 5–10-fache Menge Stutenmilch gegeben und von Zeit zu Zeit (alle 1–2^h) 10–15′ lang mit einem Rührstock umgerührt. Nach 20–24^h erhält man so „jungen“ Kumys. Dieser wird entweder auf Flaschen gefüllt, wo er in den nächsten 12–20^h bei einer Temperatur von etwa 20⁰ eine weitere Gärung durchmacht und sich hierbei in „mittleren“ Kumys verwandelt, oder die Behandlung wird im Tschiljak dieselbe Zeit fortgesetzt und der so erhaltene mittlere Kumys auf Flaschen gefüllt, die zur Sistierung der Gärung auf Eis gekühlt werden. Durch weitere Flaschengärung bei Kellertemperatur wird in 2–4 Tagen sog. „starker“ Kumys erhalten. Der Tschiljakkumys soll im allgemeinen viel besser sein als der Flaschenkumys. Zur Einleitung einer Gärung kann in Ermanglung von Kumys auch saure Kuhmilch, Brotsauerteig, Bierhefe verwendet werden; in diesen Fällen ist aber ein häufigeres Überimpfen nötig, bevor normaler Kumys entsteht.

BIEL gibt folgende Werte für Kumys, der aus der Milch tatarischer Steppenstuten bereitet wurde, an:

	Tage nach der Bereitung										
	1	2			3			5	9	16	
	Prozent										
Freies Kohlendioxyd	0,3875	0,4731	0,4324	0,559	0,5602	0,5596	0,9665	0,3367	0,4865	0,4557	0,7992
Gelostes „	0,1528	0,3703	0,3753	0,3468	0,3561	0,3648	0,3143	0,3410	0,3729	0,3159	0,3602
Alkohol	1,231	1,647	1,550	1,557	1,717	1,746	1,792	1,851	1,967	2,006	2,023
Milchzucker	1,860	1,319	1,495	1,375	1,285	1,254	1,131	0,963	0,779	0,641	0,604
Milchsäure	0,475	0,650	0,646	0,630	0,824	0,725	0,756	0,805	0,711	0,759	0,831
Fett	1,184	1,206	1,181	–	1,12	1,295	1,032	–	1,123	–	–
Eiweiß	–	2,218	2,657	–	2,587	1,931	2,117	–	1,821	–	–
Lösliche Salze	2,835	0,0675	0,054	–	0,290	0,298	0,0782	–	0,290	–	–
Unlösliche Salze		0,246	0,255	–			0,233	–		–	–

Der Alkoholgehalt des Kumys erreicht viel höhere Werte als der des Kefirs, wahrend die Milchsaurekonzentration in beiden nahezu gleich ist. Weiterhin findet im Kumys ein stärkerer Abbau der Eiweißkörper statt als im Kefir. Während hier Peptone nur in sehr geringer Menge auftreten, sind sie im Kumys in fast 10mal größerer Menge vorhanden. Nach DACHMANN werden etwa 50–60% aller in der Milch enthaltenen Eiweißkörper abgebaut. Die prozentische Verteilung des Stickstoffs ist nach diesem Autor folgende:

	Casein	Albumin	Syntonin	Pepton
12stündiger Kumys	62%	13%	21%	4%
40 „ „	50%	8%	32,5%	9,5%
70 „ „	43%	5%	30,5%	21,5%

Die Bakterienflora des Kumys besteht nach RUBINSKY im wesentlichen aus 4 Mikroorganismen: Kumyshefe, Kumysbacterium, Milchsäurestreptokokken und Bact. acidi lactici HUEPPE, von denen jedoch nur die beiden erstgenannten für die Kumysbereitung wesentlich sind. Die beiden anderen Mikroorganismen finden sich nur in jungem und mittelstarkem Kumys vor, nicht aber in starkem, da sie in diesem durch die gebildete Milchsäure abgetötet werden. Die Kumyshefe vergärt Lactose unter Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd und vermag auch geringe Mengen von Milchsäure zu bilden. Eiweißkörper werden energisch peptonisiert. Die Hefe ist untergärig. Das Kumysbacterium steht den Lactobacillen der übrigen fermentierten Milcharten nahe.

Als Diätetikum hat Kumys denselben Wert wie Kefir. Indikationen für seine Verwendung sind: Anämie, Chlorose, Skorbut, Hysterie, weiterhin auch akute Darmkrankheiten, wie Typhus u. s. w.

Yoghurt. Dieser ist das jüngste Sauermilchpräparat, welches sich bei uns eingebürgert hat. In den Balkanländern ist er schon seit langem bekannt. Nach VAN DER WIELEN (Pharm. Weekbl. **42**, 325 [1906]) wird dieses in der Türkei Yaoert genannte Produkt in der Weise hergestellt, daß man Milch, hauptsächlich Büffel-, aber auch Schaf- und Ziegenmilch, unter andauerndem Kochen eindickt und der auf 30⁰ abgekühlten Milch das Ferment, die sog. Maia, hinzufügt, indem man es mittels einer Spritze unter die Milchhaut spritzt. Die bei etwa 30⁰ gehaltene Milch ist nach 4—5^{h} so weit geronnen, daß man sie mit dem Messer schneiden kann. Das Ferment wird durch Mischen von Regenwasser mit saurer Milch erhalten. Das aus dem Orient zu uns gelangte Ferment ist nach Möglichkeit von den Molken befreite und mittels eines Aufsaugungsmittels an der Luft getrocknete Yoghurtmilch.

Die Flora des orientalischen Yoghurts besteht aus langstäbchenförmigen Milchsäurebakterien, Streptokokken und Diplokokken, sowie Hefen. Die letzteren bewirken ebenso wie bei den vorgenannten Sauermilchpräparaten eine alkoholische Gärung, die indessen bei weitem nicht den Umfang annimmt wie in Kefir und Kumys. Der Alkoholgehalt erreicht nur etwa die Höhe von 0,25%. In Deutschland wird der Yoghurt wesentlich anders bereitet; hier verzichtet man zunächst auf das Eindicken der Milch, dann aber läßt man die Gärung bei wesentlich höheren Temperaturen, bei 45—50⁰, vor sich gehen. Hierdurch wird erreicht, daß die Hefen fast vollständig in der Entwicklung gehemmt werden, so daß auch die alkoholische Gärung in den Hintergrund tritt. Die Hefen werden überhaupt von zahlreichen Autoren nicht als integrierender Bestandteil der Yoghurtflora angesehen, sondern nur als zufällige Verunreinigungen. Durch Ausschaltung der Hefen erhält der Yoghurt einen wesentlich milderen Geschmack und hat eine günstigere diätetische Wirkung als der hefehaltige. Der Milchsäuregehalt beträgt in frisch hergestelltem Yoghurt 0,3—0,5%, kann aber bei älteren Produkten 1% übersteigen. Viele der im Handel befindlichen trockenen Yoghurtfermente besitzen die wesentliche Bakterie, das Bacterium bulgaricum, nur in verkümmertem Zustande oder überhaupt nicht.

Neuerdings sind einige weitere Sauermilchpräparate aufgetaucht, von denen an dieser Stelle nur die Acidophilus- und die Sayamilch genannt seien. Die erstere kann als Gegenstück des Yoghurt gelten; sie enthält an Stelle des Bact. bulgaricum ein Milchsäurelangstäbchen, das als Darmbewohner natürlich ernährter Säuglinge bekannt ist, das Bact. acidophilum. Sayamilch wird unter Kohlensäuredruck einer Milchsäuregärung unterworfen, bei welcher zunächst Milchsäurestreptokokken, späterhin Milchsäurelangstäbchen wirksam sind. Da hierbei, ähnlich wie bei Kefir, ein geringfügiger Eiweißabbau stattfindet, ist die Sayamilch diesem bis zu einem gewissen Grade vergleichbar. Sie soll außerordentlich haltbar sein und gegenüber gewöhnlicher Milch sich durch einen hohen Vitamingehalt auszeichnen.

b) Kindermilchpräparate. Die Kindermilchpräparate verdanken ihr Entstehen dem Bestreben, die Kuhmilch der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen, insbesondere das Verhältnis von Casein zu Albumin dem der Frauenmilch zu nähern (BACKHAUS- und LOEFFLAND-Milch, MEHRINGS Kindernahrung u. a.).

Außer diesen Kindermilchpräparaten, die als Dauernahrung dienen sollen, existieren noch eine große Zahl anderer, die den Zweck haben, Ernährungsstörungen bei Säuglingen zu beheben, und daher gewissermaßen als Medikamente aufzufassen sind (FINKELSTEINsche Eiweißmilch, Larosanmilch, Pegninmilch, Citronensäuremilch u. a.).

c) Kondensierte Milch. Die Bestrebungen zur Herstellung einer Dauermilch, der ein möglichst großer Teil des Wassers entzogen ist, gehen anscheinend bis ins 18. Jahrhundert zurück. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts, im Jahre 1827, wurde von

APPERT eine Milchkonserve in der Weise hergestellt, daß Milch auf etwa $^2/_3$ ihres ursprünglichen Volums im Wasserbade eingedickt wurde und, nachdem sie durch ein Sieb gegossen war (zur Entfernung der Milchhaut), in Flaschen gefüllt wurde, die versiegelt und 2 h im Wasserbade erhitzt wurden. Zur Verhinderung der bei der Aufbewahrung eintretenden Aufrahmung dickte er später die Milch bis zur Hälfte ein und fügte auf je 12 *l* der ursprünglichen Milch 8 Eidotter hinzu. Diese Milchkonserve soll sich jahrelang gehalten haben. Wenige Jahre später, 1835, wurde einem Engländer namens NEWTON ein Patent erteilt, das die Grundlage der heutigen Fabrikationsweise bildet. Nach diesem Verfahren wird der einzudickenden Milch $^1/_{100}$—$^1/_{15}$ ihres Gewichts, ev. auch noch mehr, an Hutzucker zugesetzt. Nach dessen vollständiger Lösung wird sie entweder durch einen heißen Luftstrom konzentriert oder im Vakuum bis zu beliebigem Grade eingedickt. Hierbei wird auch schon die vollständige Trocknung vorgesehen. Das Patent selbst soll während seiner Gültigkeitsdauer allerdings nicht zur Ausführung gekommen sein. Weitere Patente erhielten im Jahre 1849 in England HORSFORD, 1856 in Amerika GAIL BORDEN, der sein Verfahren technisch so weit ausbaute, daß es sich bis heute behaupten konnte. 1866 gelangte das Verfahren nach Europa, wo in Cham am Zuger See die erste Kondensmilchfabrik von der ANGLO-SWISS CONDENSED MILK CO. begründet wurde, die sehr bald in der Schweiz und in Frankreich eine größere Zahl von Tochteranstalten gründete und z. Z. die größte Gesellschaft dieser Art vorstellt. Auch in Deutschland existiert eine größere Zahl von Kondensmilchfabriken, so in Mecklenburg, Ostpreußen u. s. w.

Der Fabrikationsgang sei an Hand der Abb. 224, die eine Anlage zur Herstellung von kondensierter Milch der EMIL PASSBURG & BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, darstellt, geschildert.

Aus dem Milchbehälter *A* gelangt die im Filter *B* vollkommen gereinigte Milch nach dem Pasteurisierapparat *C* und wird von da in noch heißem Zustande in die Vakuumverdampfer *D* übergeführt, die in der Regel 5000–6000 *l* Milch fassen. Wird gezuckerte kondensierte Milch hergestellt, so wird gleichzeitig aus dem Kessel *G* Zuckerlösung in den Verdampfer eingesaugt. Meist wird der Zucker in einem Teile der zu kondensierenden Milch gelöst. Der Verdampfer ist von einem Dampfmantel umgeben; seltener findet man Dampfschlangen im Innern des Vakuumgefäßes; die Eindickung geht bei 50 bis 60 *mm* Druck und etwa 55° vor sich. Der Übersteiger *E* verhindert das Übersteigen von Milchteilchen durch die Brudendampfe, welche durch das Rohr *F* zur Kondensation gehen. Nachdem die Milch in etwa 3–4 h auf etwa $^1/_3$–$^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens eingedickt worden ist, wird sie durch einen am Boden der Vakuumpfanne befindlichen Hahn abgelassen und in der Kühlwanne *H* im Verlaufe von 4–6 h auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei die anfangs dünnsirupöse Masse stark zähflüssig wird. Sie wird dann vermittels der Abfüllmaschine *J* in 400–500 *g* fassende Weißblechdosen gefüllt, welche durch die Maschine *L* fest verfalzt werden, und gelangt in dieser Form in den Handel. Dies ist die gewöhnliche Art der Herstellung von gezuckerter Kondensmilch.

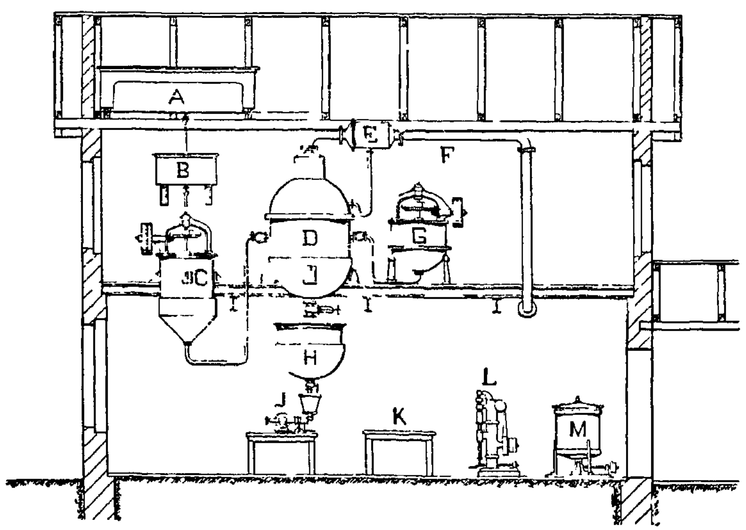


Abb. 224. Anlage zur Herstellung kondensierter Milch der EMIL PASSBURG & BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

Seit den Achtzigerjahren wird – zuerst in Amerika, später auch in Europa – ungezuckerte Kondensmilch hergestellt. Diese muß, da ihr der konservierend wirkende Rohrzucker fehlt, nach dem Einfüllen in die Dosen sterilisiert werden, wofür diese natürlich fest verlötet werden müssen.

Das Sterilisieren geschieht im Autoklaven *M* bei einer Temperatur von etwa 120°; darnach wird die Milch meist noch für einige Wochen bei etwa 30–40° aufbewahrt, wobei keine Bombage auftreten darf.

Die Analyse von gezuckerter Kondensmilch ergab nach eigenen Untersuchungen folgende Durchschnittswerte:

	Vollmilch	Magermilch
Wasser	23,32%	28,22%
Fett	8,95%	0,40%
Stickstoffsubstanz	9,15%	10,39%
Milchzucker	13,19%	13,66%
Rohrzucker	43,46%	45,35%
Asche	1,93%	1,98%
Fett in % der Gesamttrockensubstanz	11,67%	0,56%
„ „ % „ Milchtrockensubstanz	26,93%	1,51%
Rohrzucker in % der Gesamttrockensubstanz	56,68%	63,18%
„ „ % „ Milchtrockensubstanz	130,8 %	171,6 %

Für die Herstellung von Kondensmilch ist wichtig, daß sie noch nicht ansauer ist, da ein erhöhter Säuregrad bei der Konzentrierung leicht zu einer Gerinnung führen kann. Weiterhin ist die Milch hoch zu pasteurisieren, damit auch thermophile Bakterien, die sich sonst während des Kondensvorganges stark vermehren würden, sicher abgetötet werden. Die Kühlung der kondensierten Milch muß sehr langsam erfolgen, damit eine Krystallisation von Zucker verhindert wird.

d) Trockenmilch. Die Anfänge zur Herstellung von Trockenmilch gehen ebenfalls bis auf die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück, insofern als NEWTON die Eindickung der Milch so weit fortsetzen wollte, daß ein dicker Milchteig entstand, der in kleine Kuchen geformt, vollkommen getrocknet und gemahlen werden sollte. Die verschiedenen Trockenmilchpräparate, die auch in späteren Jahren immer wieder auftauchten, genügten aber in der Regel auch nicht den allergeringsten Ansprüchen an Verwendbarkeit. Erst ausgangs des 19. Jahrhunderts gelang es, durch vervollkommnete Verfahren ein brauchbares Milchpulver herzustellen. Wir unterscheiden heute 2 im Prinzip verschiedene Herstellungsarten, die Walzentrocknung und die Zerstäubungsverfahren.

Bei den Walzentrocknungsverfahren wird die Milch in sehr dünner Schicht über heizbare Walzen geleitet, auf denen sie antrocknet und mittels Messer abgeschabt wird. Hierbei sind wieder 2 verschiedene Ausführungsarten gegeben: die Trocknung erfolgt entweder bei Atmosphärendruck oder im Vakuum. Die Walzentrocknung im Vakuum wird in den Apparaten der EMIL PASSBURG & BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, durchgeführt.

Der PASSBURGsche Apparat (Abb. 225) besteht aus einem evakuierbaren gußeisernen Gehäuse *a*, in welchem eine mit Dampf geheizte Trommel *b* rotiert, die auf Zapfen gelagert ist und durch äußere Antriebsräder in Drehung versetzt wird. Die Walze wird durch Dampf von 0,5–1 *Atm.* geheizt und das sich in ihr ansammelnde Kondenswasser durch das Schöpfrohr *c* entfernt. Die zu trocknende Milch gelangt aus einem gekühlten Behälter durch den Einfüllhahn *d* infolge der Wirkung des Vakuums (etwa 50 *mm*) in den unteren Teil *e* des Trommeltrockengehäuses. Um Schaumbildung zu verhüten und die Trocknung zu erleichtern, sind hier Kühlschlangen *f* angebracht. In die unten angesammelte Milch taucht die Trockentrommel ein und führt sie in dünner Schicht mit sich fort. Das dabei verdampfende Wasser entweicht durch den Stutzen *m*. Nach nahezu einmaliger Umdrehung der Walze wird die angetrocknete Milch durch Schabmesser *g* von der Walze abgehoben und fällt in einen unter ihr befindlichen Wagen *h*, der sich in dem Aufnahmegefäß *i* befindet. Ist dieser gefüllt, so wird der Betrieb kurze Zeit unterbrochen und der Wagen durch einen neuen ersetzt. Der ganze Trocknungsvorgang kann durch einen Beleuchtungskörper *k* und die Schaufenster *l* beobachtet und überwacht werden.

Die Milch wird bei diesem Verfahren auf etwa 40–50° erhitzt; sie ist, da die Trommel etwa 6 Umdrehungen in der Minute macht, nur etwa 8–9″ dieser Temperatur ausgesetzt und erfährt somit eine recht schonende Behandlung. Bei Verwendung von Rohmilch bleibt deren Charakter vollständig erhalten. Durch Kühlschlangen, mit denen die Mulde versehen ist, wird dafür Sorge getragen, daß die darin befindliche Milch keine vorzeitige Erhitzung erleidet. Die Trocknung von Magermilch erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß diese zunächst auf etwa $^1/_3$ vorgedickt und erst dann getrocknet wird. Ein im Prinzip ähnliches Verfahren stellt das EKENBERGsche Verfahren dar, das indessen keine weitere Verbreitung gefunden hat.

Die übrigen Walzentrocknungsverfahren arbeiten bei Atmosphärendruck. Von ihnen haben größere Bedeutung nur die Verfahren von JUST-HATMAKER und GABLER-SALITER gefunden. Die Trocknung auf der JUST-HATMAKER-Maschine (Abb. 226) geht wie folgt vor sich:

Die Milch wird durch *M* zugeführt und, fein verteilt, vermittels des durchlöcherten Rohres *S* zwischen 2 sich gegeneinander drehende, mit Dampf *D* beheizte, gußeiserne, auf Hochglanz geschliffene Hohlzylinder *W* gespritzt. Von diesen ist der eine festgelagert, der andere beweglich zum Anpressen und Zurückziehen angeordnet. Die Zylinder sind so dicht aneinandergestellt (etwa 1 *mm*), daß ein rasches Durchlaufen der Milch nicht möglich ist. Infolgedessen bildet sich oberhalb der Stelle, an der die Walzen einander nahezu berühren, ein See, der infolge der durch die Zylinder ausgestrahlten Hitze sich in ständigem Sieden befindet. Die Trocknung vollzieht sich in der Weise, daß die Zylinder mit Dampf von 120—130° geheizt werden und etwa 6 Umdrehungen in der Minute machen. Die auf den Walzen sich ablagernde Milchschicht wird nach $^2/_3$-Drehung durch Schabemesser *A* abgehoben und fällt in Form eines zusammenhängenden Vorhangs *H* in die darunter befindlichen Kästen. Auf einer Siebmaschine mit Pinselrührwerk wird die Trockenmilch hierauf zu einem feinen Pulver verrieben. Die bei der Trocknung sich bildenden Wasserdämpfe werden durch einen über dem Mittelpunkt beider Walzen angebrachten Exhaustor *V* abgesaugt.

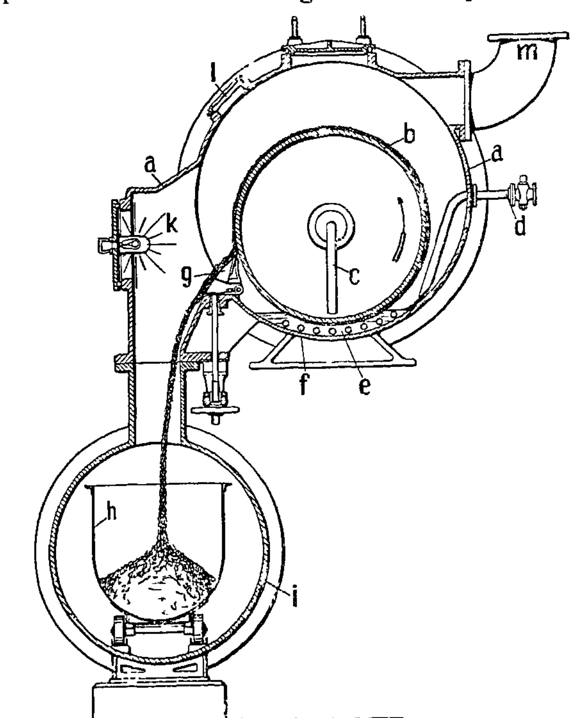


Abb. 225. Schnitt durch eine Vakuum-Eintauchtrommel für die Herstellung von Trockenmilch der EMIL PASSBURG & BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg.

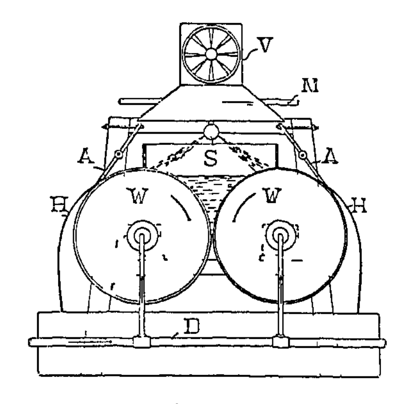


Abb. 226. Schnitt durch den Trockenapparat zur Herstellung von Milchpulver nach JUST-HATMAKER.

Um die Ausgestaltung dieses Verfahrens, dessen Patentschutz abgelaufen ist, hat sich die A. G. ESCHER WYSS & CIE., Ravensburg, Verdienste erworben. Der von dieser Firma in den Handel gebrachte Normalapparat benötigt 4 *PS* und für die Sieb- und Nebenmaschinen 3 *PS*. Der Dampfverbrauch beträgt 70—80 *kg* für 100 *l* Milch Er verarbeitet stündlich 500—600 *l* Milch, wobei die Walze 8—10 Umdrehungen pro Minute macht.

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch der GALLAND-Doppelwalzentrockner, der aber mit Milchvordickung arbeitet.

Die durch die hohe Trocknungstemperatur bedingte teilweise Denaturierung suchen einige andere Verfahren durch Anwendung niedrigerer Temperaturen zu vermeiden. Das Verfahren von NIKOLAI besteht darin, daß die Milch zunächst durch einen Luftstrom bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur bei Atmosphärendruck vorgedickt wird, dann auf eine mit Abdampf gespeiste große Heizwalze gelangt, die zum größten Teil mit einem Blechmantel umgeben ist, an dessen oberster Stelle ein Ventilator angebracht ist. Dieser saugt, indem er gleichzeitig die sich bildenden Wasserdämpfe entfernt, einen kräftigen Luftstrom über die zu trocknende Milch und bewirkt, daß diese keine höhere Temperatur als etwa 95° annimmt. Die durch ein Schabmesser abgenommene Milchhaut ist noch feucht und trocknet teils auf dem Transport zu einem Nachtrockner, teils in diesem selbst noch

vollkommen nach. Dieses Verfahren, das vor dem HATMAKERschen allerdings den Vorzug besitzt, daß ein vollkommen lösliches Milchpulver erzielt wird, ist von GABLER-SALITER (Abb. 227) in einigen Punkten verändert worden. Nach seinem Verfahren wird die Milch zuerst in bekannter Weise (s. S. 557) gereinigt, pasteurisiert, gekühlt und in einem Behälter gesammelt. Dann wird sie zunächst im Vakuumapparat bei 45—50° auf $^1/_3$—$^2/_5$ ihres ursprünglichen Volumens vorgedickt und hierauf, da die Trommel das große Quantum nicht auf einmal zu verarbeiten vermag, auf 10—15° abgekühlt. Durch eine Verteilungsrinne wird die vorgedickte Milch auf eine mit Abdampf beheizte Walze gebracht, die etwa 8 Umdrehungen in 1′ macht. Von einem Schabemesser wird die fast vollkommen trockene Haut abgenommen, durch mehrere tangential zur Trommelperipherie geleitete Luftströme völlig getrocknet und auf ein Transporttuch ohne Ende gelegt, welches sie nach einem Elevator befördert, der sie der Mahlmaschine zuführt. Das so erhaltene Milchpulver ist vollkommen in Wasser löslich.

Den vorstehend geschilderten Walzenverfahren reihen sich seit Beginn des Jahrhunderts einige andere an, deren Prinzip darin besteht, daß die zu trocknende Milch in einen feinen Regen aufgelöst wird, der durch einen heißen Luftstrom getrocknet wird. Diese Idee stammt von einem Deutschen namens VATER, der ein von ihm erworbenes Patent einer amerikanischen Gesellschaft verkaufte, die das

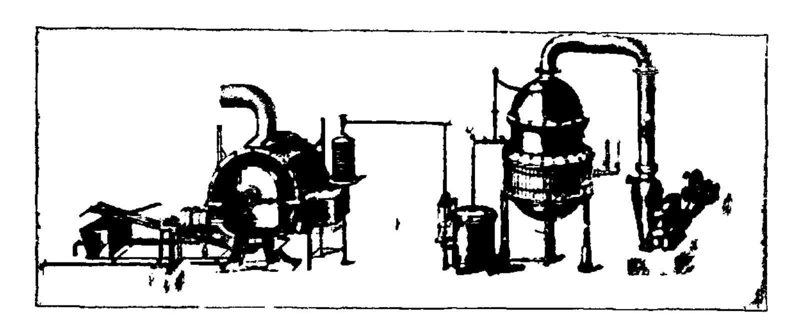


Abb. 227. Milchtrocknungsanlage von J. M. GABLER-SALITER, Obergunzburg (Allgau), ausgefuhrt von CHR M MEISTER, Munchen.

Verfahren noch weiter ausbaute und im Jahre 1906 als das sog. „TRUFOOD-Verfahren" in die Praxis umsetzte. Nach diesem Verfahren wird die im Vakuum vorgedickte Milch durch ein Düsensystem unter Druck in einen Trockenraum gepreßt, durch den erhitzte Luft streicht. Die Trocknung erfolgt fast momentan; das Milchpulver fällt zum Teil zu Boden, zum Teil wird es von Exhaustoren mit der heißen Luft und den entstandenen Wasserdämpfen in Filter abgesogen. Vor den nach den meisten Walzentrocknungsverfahren erhaltenen Milchpulvern hat die TRUFOOD-Milch („Milfix") erhebliche Vorteile. Die nach dem Auflösen in höchstens lauwarmem Wasser erhaltene Milch unterschied sich in keiner Weise von gewöhnlicher Rohmilch, sie zeigte eine weiße Farbe, besaß ein normales Aufrahmungsvermögen, hatte keinen Kochgeschmack und gab sämtliche Rohmilchreaktionen. Nachteile des Verfahrens waren folgende: häufigere Verstopfung der Düsen und dadurch bedingte Betriebsstörungen, geringe Ausbeuten (10—15% Verlust gegenüber den Walzenverfahren) infolge mangelhafter Filtervorrichtungen und schließlich äußerst geringe Haltbarkeit des erzeugten Vollmilchpulvers. Die Milch schmeckte nach kurzer Zeit stark ranzig und büßte ziemlich rasch ihr Lösungsvermögen ein.

Die unbestreitbaren Vorzüge, welche die nach dem Zerstäubungsverfahren erhaltene Milch nach verschiedener Hinsicht besitzt, reizten zur Verbesserung. Das MEISTERsche Verfahren (*D. R. P.* 264 992 [1911]) bewirkt die Zerstäubung der Milch

dadurch, daß sie auf eine schnell rotierende Scheibe gebracht und von dieser in Form eines feinen Sprühregens abgeschleudert wird Dieser wird ebenfalls einem heißen Luftstrom ausgesetzt, der blitzartig das Wasser verdunsten laßt Die Eigenschaften des so erhaltenen Milchpulvers sind nach seiner Wiederlosung die gleichen wie die der Rohmilch Ein ganz ahnlich arbeitendes Verfahren ist das KRAUSEsche, das 1916 aufkam Eine Anlage nach diesem Verfahren, ausgefuhrt von der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT, Frankfurt a M, ist aus den Abb 228 u 229 ersichtlich

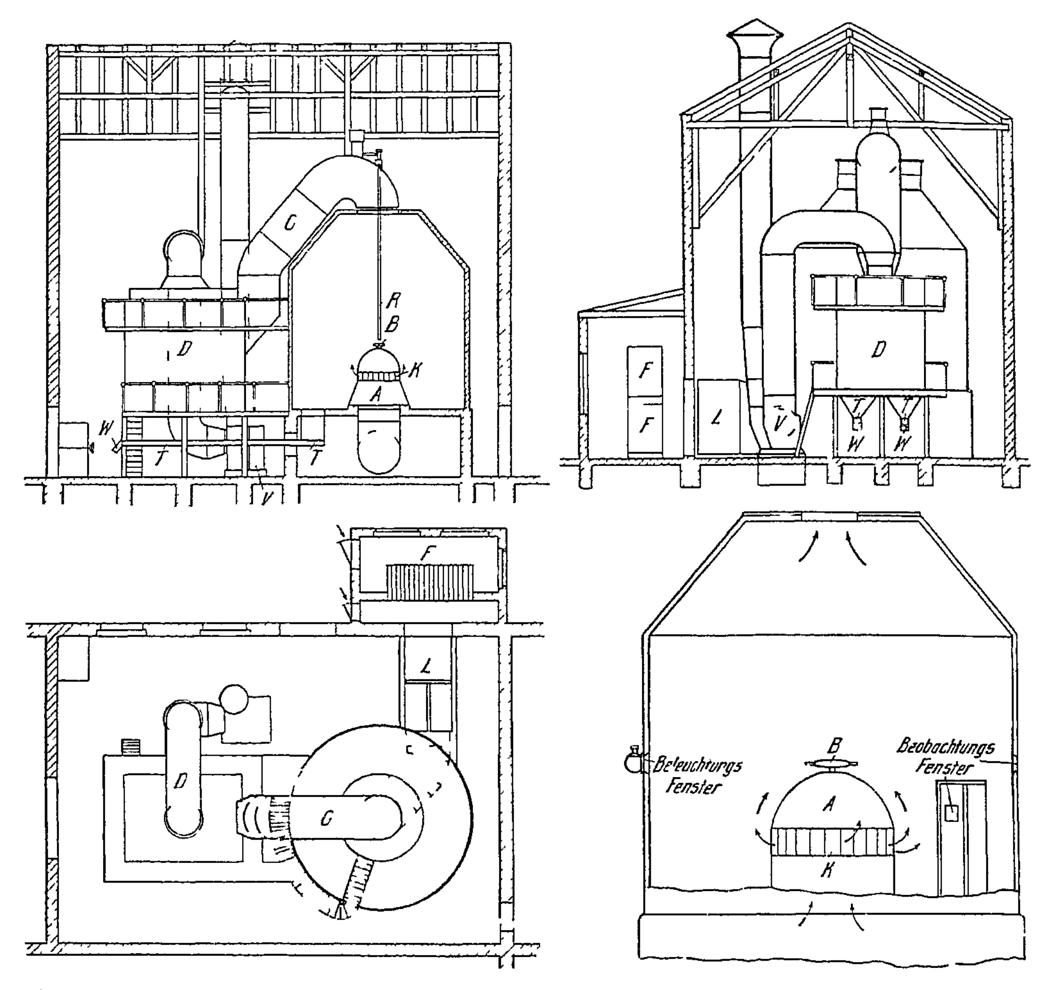


Abb 228 KRAUSEsche Milchtrocknungsanlage der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT A-G, Frankfurt a M, zur Trocknung von 1000 *l* Magermilch in der Stunde

Abb 229 Schnitt durch den Trockenzylinder eines KRAUSEschen Milchtrocknungsapparats der METALLBANK UND METALLURGISCHEN GESELLSCHAFT A-G, Frankfurt a M

In einem Trockenzylinder (Abb 228) befindet sich ein Turbinenturm *A*, der eine Zerstauberscheibe *B* tragt Diese erhalt eine Umdrehungszahl von 9000—12000 Touren in 1′ Durch ein Rohr *R* wird die Milch auf diese Scheibe gebracht und von dieser infolge ihrer Drehung in Form eines feinen Regens verstaubt Der zur Trocknung dienende Luftstrom durchstromt ein Frischluftfilter *F*, gelangt dann in einen Lufterhitzer *L*, in dem er auf etwa 130° erhitzt wird, und wird von unten in den Turbinenturm *A* geleitet Dieser ist mit verstellbaren Klappen *K* (s auch Abb 229) versehen, durch welche Starke und Streichrichtung des Luftstroms reguliert werden (vgl Pfeilrichtung) Die Milchtropfchen werden sofort von ihrem Wasser befreit, das Trocknungsprodukt fallt teils zu Boden und wird durch eine Transportschnecke *T* aus dem Zylinder entfernt teils wird es mit dem Luftstrom durch den Abzugskanal *C* fortgerissen und gelangt in das Schlauchfilter *D*, aus dem es ebenfalls durch die Transportschnecke *T* entfernt wird Bei *W* verlaßt das Milchpulver den Apparat und kann von dort abgefullt werden Die Durchfuhrung der Luft durch das ganze System (Luftfilter, Lufterhitzer, Turbinenturm, Staubsammelfilter und Auspuff) wird durch einen Turboventilator besorgt der bei einer 1000-*l*-Anlage fur eine stundliche Leistung von 60000 m^3 Luft berechnet ist

Die Anlagen für die Zerstäubungstrocknung sind ausnahmslos für große Betriebe geeignet, die in 1^h mindestens 1000 *l* verarbeiten. Die Walzentrocknung ist auf kleinere Milchleistungen eingerichtet (GABLER-SALITER 250 *l*, JUST-HATMAKER, ESCHER-WYSS 500—600 *l*); nur das E. PASSBURG-B. BLOCKsche Verfahren eignet sich auch zur Verarbeitung größerer Milchmengen.

Kommen bei den verschiedenen Walzentrocknungsverfahren Temperaturen in Frage, die, außer beim PASSBURG-BLOCKschen Verfahren, den Siedepunkt des Wassers nahezu erreichen oder gar ihn überschreiten, so sind die Trocknungstemperaturen bei dem Zerstäubungsverfahren wesentlich niedriger. Beim KRAUSE-Verfahren ist die Temperatur der Trocknungsluft nur unwesentlich höher als 100°; die entstehende Verdunstungskälte bewirkt eine Trocknung bei einer Temperatur, die kaum höher als 40—50° liegen dürfte. Daraus erklärt sich ohne weiteres die vorzügliche Beschaffenheit der nach diesen Verfahren erhaltenen Trockenmilch, die nach dem Lösen in kaltem oder höchstens lauwarmem Wasser ganz die Eigenschaften der verwendeten Rohmilch besitzt. Allerdings ist zu bemerken, daß nicht jede Milch sich zur Trocknung eignet. Die Hauptforderung, die an die zu trocknende Milch zu stellen ist, ist die, daß sie vollkommen süß ist. Sie muß unter allen Umständen die doppelte Alkoholprobe aushalten. Ansaure Milch, die womöglich schon bei der einfachen Alkoholprobe gerinnt, ist für die Trocknungszwecke nicht geeignet, u. zw. umsoweniger, je höher die zur Trocknung benötigte Temperatur ist (Walzentrocknung). Die ansaure Milch enthält zwar keine freie Milchsäure — diese wird in erster Linie durch den Kalk des Käsestoffs, dann durch sekundäre und tertiäre Phosphate sehr weitgehend gebunden —, die Eiweißkörper der Milch sind aber im trockenen Zustande nicht unbegrenzt haltbar; sie verlieren ihr Quellungsvermögen umso leichter, je geringer der Gehalt des an sie gebundenen Alkalis ist. Weiter ist zu berücksichtigen, daß auch das Milchfett teils spontanen, teils bakteriellen Zersetzungen unterworfen ist, die die Haltbarkeit der Milch beeinträchtigen und die umso größer sein müssen, je höher von Anfang an der Keimgehalt der Milch ist bzw. je weiter die bakteriellen Zersetzungen der Rohmilch fortgeschritten sind. Durch die Zersetzung des Fettes erklärt es sich auch, daß Magermilchpulver eine wesentlich größere Haltbarkeit besitzt — bis zu 1 Jahr und darüber — als das auf die gleiche Weise getrockneter Vollmilch. Wesentlich günstiger steht in dieser Beziehung getrocknete Molke da, die nur einen sehr geringen Eiweißgehalt hat und aus diesem Grunde auch noch in ziemlich stark gesäuertem Zustande getrocknet werden kann.

Ein weiterer für die Haltbarkeit der Trockenmilch in Betracht kommender Faktor ist ihr Wassergehalt. Eine gewisse geringe Wassermenge scheint sich als durchaus nötig erwiesen zu haben, angeblich um die Quellbarkeit der Eiweißkörper, insbesondere des Käsestoffs, nicht zu vernichten; andererseits aber darf der Wassergehalt nicht zu hoch sein, da das Milchpulver sonst bakteriellen Einflüssen besonders leicht zugänglich wird. Das frisch getrocknete Milchpulver weist in der Regel einen Wassergehalt von etwa 2—3% auf; bei der Aufbewahrung steigt er jedoch infolge der Hygroskopizität auf etwa 5% und mehr an. Diese Menge ist aber bereits hinreichend, um die Zersetzung des Milchpulvers ganz gewaltig zu fördern. Milchpulver haben meist unter 10%, Vollmilchpulver in der Regel 5%, Magermilchpulver mitunter auch mehr Wasser. Die Zusammensetzung der Trockenprodukte ist etwa folgende:

	Wasser	Fett	Stickstoffsubstanz	Milchzucker	Asche
Vollmilch . . .	. 3%	26%	25%	40%	6%
Magermilch . .	. 3%	1%	40%	48%	8%
Labmolken . .	. 8%	10%	12%	60%	10%

Die Trockenmilch ist kein absolutes Dauerprodukt, da es sich mit der Zeit — nach 4—6 Monaten etwa — sowohl im Geruch und Geschmack als auch in der Löslichkeit verändert. Besonders ist dies der Fall bei den Vollmilchpulvern, die beim Aufbewahren in offenen Gefäßen leicht ranzig werden.

e) Rahmeis (Eiscreme, Icecream), angeblich schon im 16. Jahrhundert in Italien bekannt, gelangte Ende des 18. Jahrhunderts über England nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika, wo es seit Mitte des 19. Jahrhunderts fabrikmäßig hergestellt wird. Im Prinzip ist es gesüßte, geschlagene gefrorene Sahne, die mit Fruchtsäften, Früchten u. dgl. gemischt ist, und steht somit dem Fürst-Pückler-Eis nahe. In den Vereinigten Staaten von Amerika werden etwa 4% der dortigen Milchproduktion auf Rahmeis verarbeitet, das im letzten Jahrzehnt auch in Europa eine gewisse, wenn auch nicht so große Bedeutung erlangt hat. Die fertigen Eiscremes haben einen wechselnden Fettgehalt, meist 10—15% Milchfett und mindestens 10% fettfreie Milchtrockensubstanz. Zur Herstellung der Grundlage werden Rahm, getrocknete oder kondensierte Magermilch, Rohrzucker und Gelatine verwendet, beispielsweise in folgendem Verhältnis: 80% Rahm von 15—20% Fettgehalt, 5 bis 6% Magermilchpulver, 13—14% Rohrzucker und 0,5% Gelatine. Durch den Gelatinezusatz soll eine vorzeitige, grobkrystallinische Abscheidung des Rohr- und Milchzuckers beim Abkühlen verhindert werden.

In einem Mischbottich, der ähnlich wie ein Pasteurapparat (Abb. 220, *4*) durch Dampf beheizt werden kann, wird der Rahm auf etwa 50° erwärmt, dann allmählich unter ständigem Rühren mit dem Magermilchpulver und der Gelatine und nach völliger Lösung dieser Substanzen unter Steigerung der Temperatur auf 65° mit dem Zucker versetzt. Die Temperatur von 65° läßt man 1/2 Stunde einwirken (Dauerpasteurisierung), dann schickt man das Gemisch durch die Homogenisiermaschine und kühlt es darnach auf etwa 3—4° ab. Die so vorbereitete Mischung läßt man 24—48 Stunden bei dieser Temperatur altern. Hierzu können Gefäße von der Bauart eines Rahmreifers (Abb. 232) verwendet werden, die mit Sole beschickt werden. Nach dieser Zeit erfolgt das Gefrieren und Schlagen. Der sog. Frierer (freezer) besteht aus einer doppelwandigen Trommel, über welcher sich ein Aufnahmegefäß für die zu behandelnde Masse befindet, das in die innere Trommel, die bei größeren Apparaten 50—60 *l* faßt, mündet. In dieser befindet sich ein Schlagwerk. Durch den Zwischenraum zwischen innerer und äußerer Trommel strömt eine auf etwa —18° abgekühlte Sole. Die innere Trommel wird höchstens bis 40% ihres Fassungsvermögens mit der Rahmmasse gefüllt; dann fügt man bis zu 20% ihrer Menge an Fruchtsäften oder fein zerkleinerter Fruchtmasse hinzu. Verwendet man eingedickte, gezuckerte Fruchtsirupe, so ist deren Zuckergehalt bei der Herstellung der Grundmischung zu berücksichtigen. Unter heftigem Schlagen wird der Trommelinhalt nun in etwa 15' auf —3 bis —5° abgekühlt, wobei, bedingt durch Lufteinschluß, die Masse um 80—100% ihres ursprünglichen Volumens zunimmt (schwillt). Die so entstehende dickbreiige Masse wird in vorgekühlte Formen abgefüllt und gelangt dann in den Härteraum, eine Kühlkammer, in welcher sie auf —18 bis —20° abgekühlt wird. Nach 24 Stunden ist das Produkt konsumreif. Es kann in kleine Formen gefüllt oder in Stücke geschnitten werden und erhält in dieser Form vielfach noch einen Schokoladeüberzug durch kurzes Eintauchen in auf etwa 40° erwärmte Schokolademasse. Rahmeis, das nicht sofort zum Konsum gelangt, kann im Härteraum oder in einem Konservator bei —10° beliebig lange aufbewahrt werden.

Molkereiprodukte. Zu den Molkereiprodukten rechnen wir die aus der Milch erhaltenen Teilbestandteile, die teils in unveränderter Form, teils, nachdem sie gewisse Zersetzungen erlitten haben, gewonnen werden. Die ältesten dieser Produkte sind Butter, Quark und Käse; ihnen gesellen sich in neuerer Zeit der Milchzucker und das Molkeneiweiß hinzu.

a) Butter. Die Herstellung von Butter war in der gemäßigten und in der kalten Zone bereits im Altertum bekannt, nicht aber in Südeuropa. Erst PLINIUS erwähnt die Butter als ein Produkt, das die Barbaren zu besonders festlichen Gelegenheiten aus der Milch bereiteten. Sie galt damals als besondere Kostbarkeit, wie auch aus einem Pachtvertrag KARLS DES GROSZEN hervorgeht, der das Landgut Asnapium gegen einen Jahreszins von 200 Schinken oder 1 Modius (etwa 17 Pfund) Butter verpachtet hatte. Als Handelsartikel in größerem Maßstabe tauchte die Butter erst im 16. Jahrhundert auf; allmählich hat sie sich zu einem Welthandelsartikel entwickelt.

Die Herstellung gestaltete sich zunächst sehr primitiv. Die Milch wurde in flachen Gefäßen in besonderen Räumlichkeiten, den sog. Milchkellern, aufgestellt. Nach 24—36^h wurde von der inzwischen sauer gewordenen Milch der Rahm abgehoben, der dann in Stoßbutterfässern zu Butter verarbeitet wurde. In verschiedenen Gegenden bildeten sich verschiedene Methoden der Sattenaufstellung aus, die wir als das holländische, das holsteinische, das DESTINONsche, das Devonshire-

Verfahren u. s. w. kennen. Das holländische und holsteinische Verfahren sind einander sehr ähnlich; bei jenem wurde die Milch durch Einstellen der Kannen in kaltes Wasser auf die Aufrahmungstemperatur von 15° gebracht, bei letzterem wurde die Milch bereits durch einen Kühler gekühlt. Die Satten bestanden aus kupfernen, hölzernen, innen und außen mit Ölfarbe bestrichenen oder Weißblechgefäßen, in denen die Milch etwa 5—10 *cm* hoch aufgeschüttet wurde. DESTINON verbesserte das holsteinische Verfahren in der Weise, daß er die Satten aus Gußeisen anfertigte und sie in vertiefte Rampen des Milchkellers einsetzte, die mit fließendem Wasser gefüllt wurden. So konnte die Aufrahmungstemperatur möglichst gleichmäßig gehalten werden. Das besonders in Amerika gebräuchliche Devonshire-Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Satten nach 12stündigem Stehen aufs Feuer gesetzt und bis nahezu zum Sieden der Milch erhitzt wurden. Nach weiteren 12^h wurde der äußerst zähe, 60—70% Fett haltende Rahm abgenommen und direkt durch Kneten in Süßrahmbutter verwandelt, während die Magermilch noch süß an das Jungvieh und die Schweine verfüttert wurde.

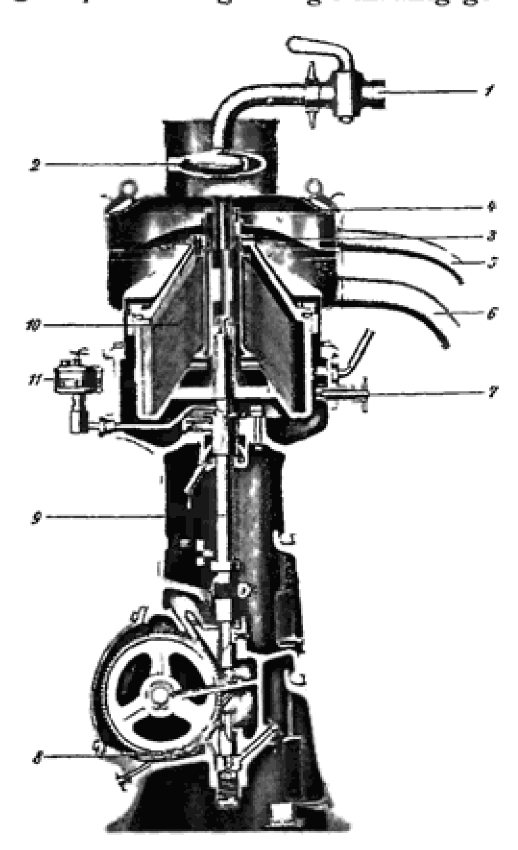


Abb. 230. ALFA-Separator der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf.

Im Jahre 1863 trat der Schwede SWARTZ mit einem gänzlich anders gearteten Verfahren an die Öffentlichkeit. Er bringt die noch kuhwarme Milch, 40 *cm* hoch, in große, etwa 50 *l* fassende Milchständer, welche in Steinbassins gestellt und vollkommen von Eis umpackt werden. Die Abkühlung der Milch erfolgt hier also ganz gleichmäßig in jeder Schichthöhe von außen nach innen; senkrechte Strömungen von oben nach unten, die das Aufsteigen der Fettkügelchen ungünstig beeinflussen, sind nicht möglich. Da zudem die Abkühlung sehr langsam erfolgt, kann die Aufrahmung längere Zeit bei sehr günstigen Viscositätsverhältnissen stattfinden, so daß nach 24^h die Magermilch fast ebenso fettarm wie bei dem Sattenverfahren ist, sich außerdem aber noch in süßem Zustande befindet und, weil roh, sich zur Herstellung von Käse eignet. Eine Abart dieses Verfahrens ist das sog. Kaltwasserverfahren, bei welchem statt Eis kaltes Wasser zur Abkühlung verwendet wird. Dieses Verfahren ist in Käsereigegenden (Schweiz, Holland) noch jetzt verbreitet.

Zu ungefähr derselben Zeit begannen auch Versuche, durch Zentrifugalkraft die Milch zu entrahmen; die älteren Systeme von FESCA, ANTONIN PRANDL, LEFELDT u. s. w. vermochten jedoch nicht Fuß zu fassen; erst dem Schweden GUSTAV DE LAVAL gelang es, einen Zentrifugentyp zu schaffen, der die Grundlage der meisten heute gebauten Zentrifugen bildet. Eine bedeutende Verbesserung erfuhr seine Zentrifuge durch Einführung des Zentrumsrohrs und der Tellereinsätze durch FRH. V. BECHTOLSHEIM. In der Abb. 230 ist die Zentrifugentrommel des ALFA-Separators der BERGEDORFER EISENWERK A.-G., Bergedorf, wiedergegeben.

Der Zufluß der bei *1* zuströmenden Milch wird mittels Schwimmers 2 geregelt, und die Milch fließt durch das Zentralrohr in die bewegte Zentrifugentrommel *10*, wo sie in mehrere senkrechte

Schichten zerlegt wird: Zentrifugenschlamm und Milch, deren Fettgehalt nahe der Peripherie am niedrigsten ist und nach dem Zentrum der Trommel immer mehr zunimmt, so daß die innerste Schicht die fettreichste, die Rahmschicht, vorstellt. Das Zentrumsrohr verhindert nun das Durchströmen der neu hinzufließenden Milch durch die Rahmschicht und leitet sie nach einer in der Abbildung angedeuteten dunklen Übergangszone, deren Fettgehalt annähernd dem der Vollmilch entspricht. Die Magermilch steigt an der Peripherie der Trommel *10* hoch, fließt durch den Magermilchabfluß *3* in den Magermilchauslauf *6*, der Rahm steigt nahe am Zentrumsrohr in der Trommel *10* hoch und fließt durch die Rahmauslaufe *4* in den Rahmauslauf *5*; *9* ist die Trommelwelle, *8* das Ölbad, das vom Tropföler *11* aus gespeist wird, und *7* die Bremse zum Anhalten der Trommel *10*. Der Vorteil für die Entrahmungsschärfe und die Leistungsfähigkeit ergibt sich ohne weiteres. Da die Rotationsgeschwindigkeit der in der Trommel befindlichen Milch nahe dem Zentrum viel geringer ist als an der Peripherie, ergeben sich Wirbelbewegungen, die, wenn die Trommel ohne Einsätze wäre, sich in der Richtung von unten nach oben fortsetzen müßten (weil die Milch in der Trommel von unten nach oben steigt) und ebenfalls die Entrahmungsschärfe beeinflussen müßten. Dies wird durch Tellereinsätze, welche die Milch in eine sehr große Zahl dünner Schichten trennen, vermieden. Die Anwendung der Tellereinsätze steigerte zudem die Leistungsfähigkeit der Zentrifuge auf nahezu das 3fache. Auch lamellenförmige Einsätze sind vielfach in Gebrauch (Balancezentrifuge). Die meisten der älteren Zentrifugen besaßen eine mit der Welle fest verbundene Trommel; nur die Balancezentrifuge besaß eine auf der Welle frei balancierende Trommel, die viele Vorteile bot. Heute werden die meisten Trommeln balancierend hergestellt. Bei einigen Zentrifugenarten ist die Trommel an der Welle unten aufgehängt (MÉLOTTE, SIEGENA).

Die Entrahmungsschärfe einer Zentrifuge ist von einer Reihe verschiedener Faktoren abhängig. Bei der spontanen Aufrahmung gilt für den Auftrieb der Fettkügelchen die STOKESsche Formel:

$$v = \frac{2}{9} \cdot 981 \left(\delta - \delta_1\right) \frac{r^2}{z}\ cm/\text{Sek.}$$

In dieser Formel bedeuten δ und δ_1 das *spez. Gew.* des Milchplasmas und des Milchfettes; r ist der Halbmesser eines Fettkügelchens, z die Viscosität der Milch, ausgedrückt in Dynen. Bei der Zentrifugalentrahmung muß die Schwerkraft durch die Beschleunigung durch die Zentrifugalkraft ersetzt werden; wir kommen somit zu der Formel:

$$v = \frac{2}{9} \left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 \cdot R \cdot u^2 \left(\delta - \delta_1\right) \frac{r^2}{g}.$$

Hierbei bedeuten R die Entfernung des Fettkügelchens vom Mittelpunkte der Zentrifugentrommel, u ihre Umdrehungszahl in 1'. Die Viscosität nimmt mit zunehmender Temperatur ab; durch Erwärmung der Milch wird somit die Entrahmungsschärfe gesteigert, weiterhin aber auch, wie aus der Gleichung ersichtlich ist, durch die Zunahme des Trommeldurchmessers und der Tourenzahl. Zu beiden Größen steht also der Fettgehalt der Magermilch in Beziehung, u. zw. ist er bei gleicher Tourenzahl umgekehrt proportional dem Trommeldurchmesser und bei gleichem Trommeldurchmesser umgekehrt proportional dem Quadrat der Tourenzahl. Endlich aber ist der Fettgehalt der Magermilch direkt proportional der Quadratwurzel der in einer bestimmten Zeit die Trommel durchströmenden Milchmenge.

Als zweckmäßigste Entrahmungstemperatur gilt die Körperwärme, also etwa 35–40°; bei Kraftzentrifugen mit großen Milchleistungen (bis 3000 *l* in der Stunde) und großem Trommeldurchmesser macht die Trommel etwa 5000–6000 Touren in der Minute, bei den kleineren Handzentrifugen 10 000–15 000 Touren. Das Vorwärmen der Milch erfolgt durch den Wärmeaustauscher, in dem die pasteurisierte Magermilch ihre Wärme an die Vollmilch abgibt. Die Anwendung der einzelnen Apparate ergibt sich ohne weiteres aus der schematischen Darstellung in Abb. 231. In den Fällen, in denen die Magermilch nicht pasteurisiert wird (z. B. bei Käsefabrikation), fällt der Magermilcherhitzer fort, und an die Stelle des Wärmeaustauschers

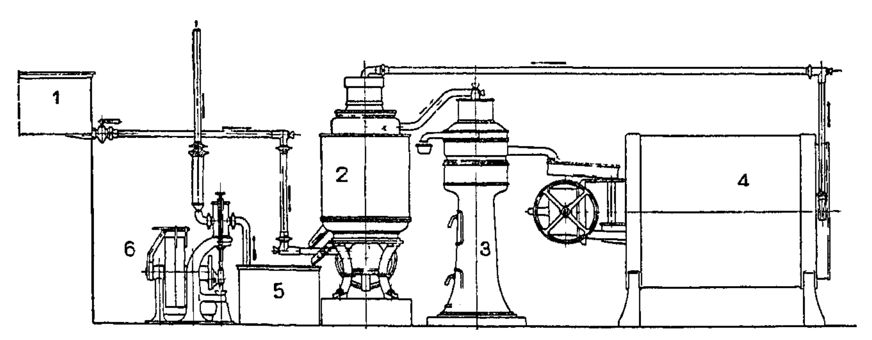


Abb. 231. Gang der Milchverarbeitung nach E. AHLBORN, Hildesheim.
1 Vollmilchbehälter; *2* Wärmeaustauscher; *3* Milchschleuder; *4* Magermilcherhitzer; *5* Magermilchsammelgefaß; *6* Magermilchpumpe.

tritt ein einfacher Vorwärmer, der nach Art der Pasteurisierapparate konstruiert ist, aber die Milch nur auf 35—36° erwärmt.

Die Magermilch hat einen Fettgehalt, der bei Kraftzentrifugen in der Regel unter 0,05% liegt; der Fettgehalt des Rahms beträgt zweckmäßig 20%. Seine weitere Verarbeitung kann in verschiedener Weise erfolgen: man verbuttert entweder den süßen Rahm oder unterwirft ihn vorher einer Reifung, d.h. Säuerung. In beiden Fällen haben wir wieder die Verbutterung von rohem und pasteurisiertem Rahm zu unterscheiden. Süßrahmbutter ist feiner im Geschmack als Sauerrahmbutter, aber von geringerer Haltbarkeit; weiterhin erzielt man eine geringere Ausbeute als bei der Verbutterung sauren Rahms.

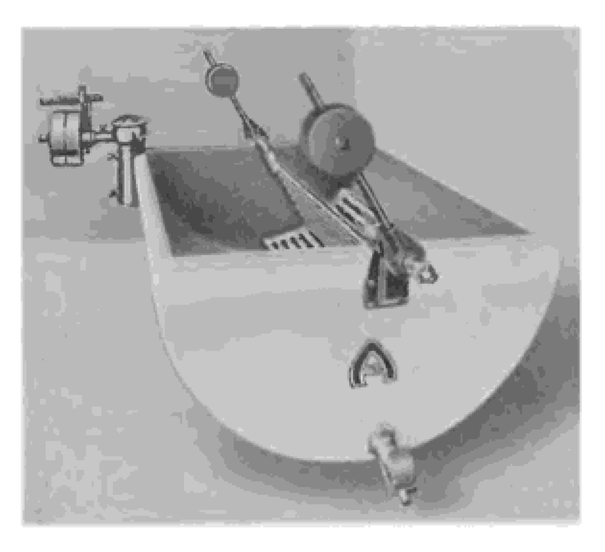


Abb. 232. Astra-Rahmreifer der BERGEDORFER EISENWERK A. G., Bergedorf.

Das Pasteurisieren des Rahmes erfolgt bei 85—90°; die Dauerpasteurisierung ist im Interesse der Haltbarkeit für Stapelbutter weniger zu empfehlen. Dann ist der Rahm möglichst auf 3—4° abzukühlen und 3—4^h bei dieser Temperatur zu belassen, damit das Fett fest erstarren kann. Die Aufbewahrung des Rahmes erfolgt in einem sog. Rahmreifer, einem halb- oder viertelzylindrischen Gefäße, dessen Rührwerk aus einem Rohrsystem besteht, durch welches Temperierung des Rahmes vorgenommen werden kann (Abb. 232). Nach Ablauf der Kühlperiode wird der Rahm entweder auf Butterungstemperatur gebracht und verbuttert (Süßrahmbutter) oder bei einer Temperatur von 15° der Säuerung unterworfen, indem man 5—10% seiner Menge an einer aus Milchsäurereinkulturen hergestellten Sauermilch hinzusetzt. Die Reifung soll nach 24^h beendet sein; der Rahm soll dann etwa 30 Säuregrade besitzen (1 Säuregrad = 1 cm^3 $^n/_4$-$NaOH$ in 100 cm^3 gegen Phenolphthalein) und von dicker sämiger Beschaffenheit sein.

Der nun folgende Butterungsvorgang bezweckt die Vereinigung der einzelnen Fettkügelchen zu größeren Butterklümpchen. Das wird durch heftiges Schlagen in den Butterfässern erreicht, wobei eine Bildung von Schaum stattfindet, in den die Fettkügelchen aus der darunter befindlichen Flüssigkeit hineinwandern. Der Schaum ist nicht sehr beständig; er bricht nach einiger Zeit und legt die Fettkügelchen frei, die sich dann miteinander vereinigen können. Es kommt nun darauf an, das Brechen des Schaumes so lange hintanzuhalten, bis nahezu alles Fett in ihn übergegangen ist. Da die Haltbarkeit des Schaumes bei niedrigen Temperaturen größer ist als bei höheren, sind die ersteren im allgemeinen vorzuziehen.

Die ältesten Butterfässer sind die Stoßbutterfässer; sie kommen für den Großbetrieb nicht in Frage. Auch die später auftauchenden Sturzbutterfässer sind nur für den Kleinbetrieb berechnet. Das lange Zeit verbreitetste Butterfaß war das Holsteiner Faß, das in der Neuzeit aber immer mehr durch Rollbutterfässer mit Knetvorrichtung, die sog. Butterfertiger, verdrängt wird. Das Schlagwerk des Holsteiner Butterfasses macht, je nach seiner Größe und Füllung (höchster Füllungsgrad = 50% des Faßinhalts), 100—150 Touren in der Minute, die Rollbutterfässer, die sich um ihre Längsachse drehen und mit Schlagleisten versehen sind, etwa 20—30 Touren. Die Ausbutterung soll in etwa 30—45′ beendet sein. Sie

verläuft bei niederen Temperaturen langsamer als bei höheren. Für die Wahl der Butterungstemperatur sind folgende Faktoren von wesentlicher Bedeutung: 1. der Fettgehalt des Rahms, 2. der Säuregrad des Rahms, 3. die Konsistenz des Milchfettes.

Je fettreicher ein Rahm ist, umso schneller beginnt die Ausbutterung, umso unvollständiger ist sie aber auch. Um dem Fette Gelegenheit zu geben, möglichst vollständig in den Schaum überzugehen, bevor dieser bricht, muß die Butterungstemperatur in umso höherem Maße erniedrigt werden, je höher der Fettgehalt des Rahmes ist.

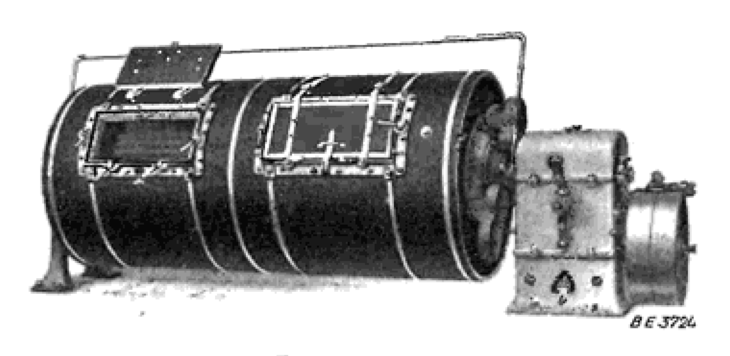


Abb 233. Astra-Butterfertiger der BERGEDORFER EISENWERK A G, Bergedorf. Lange Form

Die günstigste Acidität für die Verbutterung liegt bei $p_H = 4{,}6$, dem isoelektrischen Punkte des Caseins. Bei einem 20%igen Rahm entspricht sie etwa 30 Säuregraden (s. o.). Da gelöstes Eiweiß butterungsfeindlich wirkt, muß ungenügend gesäuerter oder übersäuerter Rahm bei niedrigeren Temperaturen verbuttert werden als richtig gesäuerter Rahm. Süßer Rahm wird am zweckmäßigsten bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. 8—10°, verbuttert. Ein Milchfett endlich von harter Konsistenz, wie es nach Melasse-, Rüben-, Cocoskuchenfütterung vorkommt, kann, da es eine harte brocklige Butter liefern würde, eine ziemlich starke Überbutterung vertragen; solcher Rahm kann bei ziemlich hohen Temperaturen abgebuttert werden (im Winter 16—18°), während ein Rahm mit einem von Natur aus weichen Butterfett naturgemäß bei niedrigen Temperaturen abgebuttert werden soll.

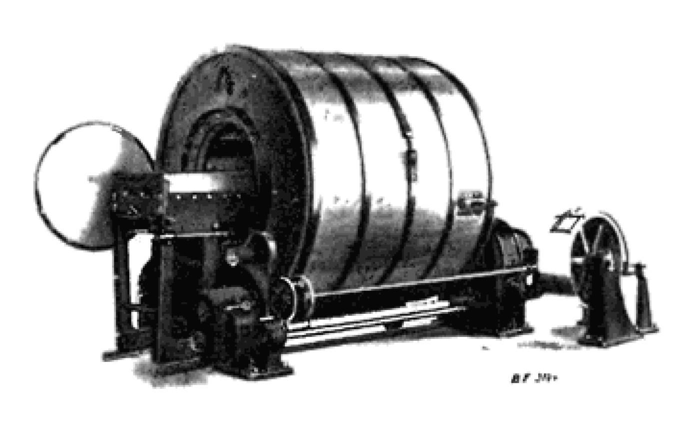


Abb. 234 Astra-Butterfertiger der BERGEDORFER EISENWERK A-G, Bergedorf Kurze Form

Ist die Butterung beendet, so wird, nachdem die etwa stecknadelkopfgroßen Butterklümpchen durch einige langsame Umdrehungen des Fasses bzw. Schlagwerks zusammengeballt sind und die Hauptmenge der Buttermilch entfernt ist, die Butter entweder mit reinem Wasser oder, wo solches nicht vorhanden ist, direkt geknetet. Dieses Kneten erfolgt entweder auf einem besonderen Knetteller oder bei den neueren Butterfertigern in diesen selbst. Die Butter wird dadurch weitgehend von der anhaftenden Flüssigkeit befreit; dieser Vorgang kann durch das Salzen der Butter wesentlich befördert werden. Wird sie auf dem Knetteller bearbeitet, so wird das Salz nach dem ersten Kneten der Butter gründlich unterknetet; die Butter bleibt dann 24^h im Salz liegen und wird darauf zum zweitenmal geknetet. Bei der Verarbeitung im Butterfertiger jedoch beläßt man die Butter nur etwa $1-2^h$ im Salz.

Die Butterfertiger selbst sind Rollbutterfässer und unterscheiden sich von diesen nur dadurch, daß sie Vorrichtungen zur Aufnahme von Knetwalzen besitzen, die entweder nach beendeter Butterung in den Butterfertiger durch einen Knetwagen

oder von Hand (Abb. 234) eingeführt werden (kurzer Typ), oder derart, daß die Knetwalzen fest in das Faß eingebaut sind (langer Typ, Abb. 233). Während des Butterns befinden sich die Knetwalzen in Ruhe; sie wirken in diesem Stadium als Schlagleisten. Nach Beendigung des Butterungsvorganges wird der Antrieb der Knetwalzen in Tätigkeit gesetzt, so daß diese (Abb. 234, links) bei gleichzeitigem Butterfaßumlauf sich gegeneinander drehen. Vgl. auch Speisefette.

Die Ausbeute an Butter ist außer von dem Fettgehalt der Milch abhängig von Menge und Fettgehalt der Magermilch und der Buttermilch sowie von dem Fettgehalt der Butter selbst. Es besteht somit folgende Gleichung:

$$B = \frac{\left(f - \frac{a}{100} f_1 - \frac{b}{100} f_2\right) \cdot 100}{f_3} = \frac{100 f - (a f_1 + b f_2)}{f_3}.$$

In dieser bedeuten: f den Fettgehalt der Vollmilch, a und f_1 prozentische Menge und Fettgehalt der Magermilch, b und f_2 prozentische Menge und Fettgehalt der Buttermilch, f_3 den Fettgehalt der Butter und B die Butterausbeute. Aus dieser Formel hat HELM unter Annahme von normalen Durchschnittswerten für Menge und Fettgehalt der Mager- und Buttermilch die Formel $B = (f - 0{,}15)\ 1{,}15$ abgeleitet. Unter den verschiedenen existierenden Formeln sei noch die HITTCHERsche genannt, der die Butterausbeute in 1 *kg* nach folgender Formel berechnet: $B = 1{,}2 f - 0{,}2$.

b) Käse. Unter Käse versteht man im allgemeinen die vom Milchserum nach Möglichkeit befreiten und einer Reifung unterworfenen Milcheiweißkörper mit einem mehr oder weniger großen Anteil an Milchfett. Je nach der Art der Herstellung unterscheiden wir Labkäse und Sauermilchkäse. Die ersteren werden erhalten, indem man den Käsestoff durch ein im Magen der Kälber enthaltenes Ferment, das Labferment (s. Bd. VII, 245) oder Chymosin, zur Gerinnung bringt. Das im Käsestoff enthaltene Casein wird – aller Wahrscheinlichkeit nach unter Abspaltung eines albumoseartigen Eiweißkörpers, des sog. Molkenproteins – in Paracasein übergeführt, dessen Kalksalz sich bei Anwesenheit löslicher Kalksalze in der Milch als unlösliche Masse ausscheidet. In der Milch, die durch Zusatz von Kaliumoxalat ihrer gelösten Kalksalze beraubt ist oder in der durch lang andauerndes Erhitzen diese unlöslich geworden sind, findet zwar eine Labspaltung, d. h. eine Umwandlung von Casein in Paracasein und Molkenprotein, statt, aber keine Ausscheidung des gebildeten Paracaseinkalks. Hocherhitzte Milch ist deshalb für Käsereizwecke nicht verwendbar. Weichkäse können noch immer aus dauererhitzter Milch hergestellt werden. In neuerer Zeit soll es sogar gelungen sein, Emmentaler Käse aus dauererhitzter Milch herzustellen. Bei der Herstellung von Sauermilchkäsen wird die Milch durch freiwillige Säuerung zur Gerinnung gebracht und der hierbei erhaltene Quark (s. Bd. III, 110) der Reifung unterworfen. Die Labkäse werden je nach ihrer Struktur in Hartkäse und Weichkäse unterschieden; nach ihrem Fettreichtum unterscheidet man in beiden Gruppen:

vollfette Käse	mit einem Fettgehalt von mindestens	40%	in der Trockenmasse
3/4fette "	" " " " " "	30%	" " "
1/2 "	" " " " " "	20%	" " "
1/4 "	" " " " " "	10%	" " "
Magerkäse	" " " " weniger als	10%	" " "

Sauermilchkäse sind in der Regel Magerkäse, d. h. aus reiner Magermilch hergestellt. Der Fettgehalt der Käsetrockenmasse ist in erster Linie abhängig von dem Fettgehalt der zu verkäsenden Milch, der Käsemilch oder Kesselmilch, in zweiter Linie von den Verlusten, die bei deren Behandlung durch Übertritt von Fett in die Molke stattfinden. Als Durchschnittsfettgehalt der Milch kann man annehmen bei der Herstellung von vollfetten Käsen 2,4%, 1/2fetten Käsen 1,2%, von 1/4fetten Käsen 0,6%. Für die Bereitung von Hartkäsen, bei denen infolge der stärkeren Bearbeitung des Bruches mit einem größeren Übergang von Fett in die Molken zu rechnen ist, werden etwas höhere Fettgehalte der Käsemilch gewählt, nämlich für vollfette Käse 2,6–2,7% und für 1/2fette 1,3%. Da in vielen Fällen, namentlich in Süddeutschland, die Milch wesentlich fettreicher ist, als für die Herstellung vollfetter Käse erforderlich ist, oder bei der Herstellung von nicht vollfetten Käsen wird die Milch mit fettärmerer oder Magermilch verschnitten.

Für die Mischung dieser Milcharten gelten folgende Beziehungen: $100 f_1 = x f + (100 - x) f_2$. In dieser Formel bedeuten f den Fettgehalt der Vollmilch, f_1 den Fettgehalt der Kasemilch, f_2 den Fettgehalt der Magermilch und x diejenige Vollmilchmenge, welche mit Magermilch auf 100 l zu ergänzen ist. Aus ihr leitet sich für x folgende Formel ab: $x = \frac{100 (f_1 - f_2)}{f - f_2}$.

Vernachlässigt man den Fettgehalt der Magermilch f_2 (bei Zentrifugenmagermilch weniger als 0,1%), so erhält man die HERZsche Formel: $x = \frac{100 f_1}{f}$.

Da die reifen Käse Produkte der Tätigkeit von Mikroben sind, so ist die Anwesenheit solcher Mikroorganismen, die eine unerwünschte Tätigkeit ausüben und so die Käsereifung in ungünstigem Sinne beeinflussen, nach Möglichkeit zu vermeiden. Zur Erkennung solcher fehlerhafter Milch werden die Gärprobe, die Labgärprobe und die Reduktaseprobe verwendet und Milch, die den gestellten Anforderungen nicht genügt, zweckmäßig ausgeschaltet.

Die nun folgende Behandlung der Milch ist davon abhängig, ob Hart- oder Weichkäse hergestellt werden sollen. In ersterem Falle muß das Bestreben darauf gerichtet sein, einen möglichst festen, trockenen Bruch zu erhalten, während er im letzteren Falle weich und wasserhaltig sein muß. Die Beschaffenheit des Bruches ist im wesentlichen von 3 Faktoren abhängig:

1. Von der relativen Labmenge. Je größer unter sonst gleichen Verhältnissen die zugesetzte Labmenge ist, in umso kürzerer Zeit gerinnt die Milch, umso fester wird aber auch der Bruch.

2. Von der Labungstemperatur. Bei niedrigeren Temperaturen wird ebenso wie bei geringen Labmengen in längerer Zeit ein weicherer Bruch erhalten als bei höheren Temperaturen.

3. Von der Acidität der Milch. Je höher diese ist, umso rascher gerinnt die Milch und umso fester wird der Bruch.

Die mathematischen Gesetzmäßigkeiten s. bei Lab, Bd. **VII**, 245. Als Regel kann demnach gelten, daß bei der Herstellung von Weichkäsen süße Milch mit geringen Labmengen bei niedrigen Temperaturen, unter 30°, eingelabt wird, während für die Hartkäsefabrikation mitunter ansaure, „gereifte" Milch (Emmentaler, Parmesan) bei höheren Temperaturen, über 30°, mit größeren Labmengen dickgelegt wird. Die Labungsdauer beträgt z. B.:

a) bei Weichkäsen: Limburger 60—90′, Brie 90—180′, Camembert 120′, Neuchâteler, Gervais 20—24^h.

b) bei Hartkäsen: Tilsiter, Emmentaler, Parmesan, Holländer (Edamer, Gouda) 25—35′, Cheddar 20′.

Das zur Verwendung kommende Lab (s. d. Bd. **VII**, 245) gelangt, wenn wir von dem sog. Naturlab absehen, das besonders von den Schweizer Sennen durch Extraktion von Labmagen mit saurer Schotte (s. u.) erhalten und benutzt wird, in 2 Formen, als flüssiges Labextrakt und in Pulverform, in den Handel. Das erstere besitzt eine Labstärke von etwa 1:10 000, das letztere eine solche von 1:100 000, Dabei versteht man unter Labstärke diejenige Milchmenge, die von 1 Tl. Lab bei 35° in 40′ dickgelegt wird. Das Dicklegen der Milch erfolgt in den Käsekesseln, großen runden Kupferkesseln, die meist verzinnt sind und ein Fassungsvermögen von 1000 l und darüber besitzen. In Amerika werden halbzylindrische Wannen bevorzugt. Die Erwärmung der Milch in den Kesseln kann in verschiedener Weise erfolgen. Bei den ältesten Anlagen ist der Kessel an einem drehbaren Galgen aufgehängt und befindet sich während der Erwärmung über einer festen Feuerstelle. Hat die Milch die gewünschte Temperatur erhalten, so wird der Kessel durch eine Drehung des Galgens vom Feuer weggehoben. Später wurden die Kessel fest eingemauert und das Feuer beweglich gestaltet, das bei größeren Anlagen von einem Kessel zum anderen gefahren werden kann. In Norddeutschland verwendet man fast allgemein mit Dampf heizbare Kessel.

Ist die Milch geronnen, so wird das Gerinnsel zwecks Abscheidung der Molke zerkleinert. Hierzu kann man sich verschiedener Instrumente bedienen: der Kelle, des Käsemessers, der Käseharfe und des Rührwerks. Der Austritt der Molke erfolgt umso vollständiger, je größer die Oberfläche des Bruches, d. h. je kleiner die einzelnen Bruchkörner sind. Demgemäß wird bei der Herstellung von Hartkäsen die Zerkleinerung des Bruches sehr viel weiter getrieben als bei der Herstellung von Weichkäsen. Bei diesen wird der Bruch entweder direkt in die Formen geschöpft oder vorher höchstens bis zu Handgröße zerkleinert, während bei Hartkäsen die Zerkleinerung bis zu Erbsengröße fortgeführt wird (Emmentaler). Das Auspressen der Molke wird noch durch das Nachwärmen auf höhere Temperaturen (bei Tilsiter auf 40–42^0, Holländer 45–48^0, Emmentaler 50–60^0) beschleunigt. Der so nach Bedarf von Molken befreite Bruch gelangt dann in die Formen, in denen er seine zukünftige Gestalt erhält. Hierbei verliert er noch weiterhin Molken. Gewisse Hartkäse, z. B. Emmenthaler, Holländer Käse u. a., die sich durch besondere Größe auszeichnen, werden bei dieser Gelegenheit noch gepreßt, teils um den Ablauf der Molken zu beschleunigen, teils um die Bildung der Rinde, die bei solchen Käsen besonders fest sein muß, zu begünstigen. Die Pressen sind meistens einarmige Hebelpressen (s. Bd. III, 111, Abb. 25); sie eignen sich am besten für die Pressung großer Käse. Für kleinere Käse (Edamer u. s. w.) werden auch Schraubenpressen verwendet, die den Vorzug haben, daß man eine größere Zahl von Käsen gleichzeitig pressen kann. Die eigentliche Rindenbildung erfolgt jedoch beim Salzen der Käse. Dieses kann in verschiedener Form geschehen. Entweder salzt man trocken, indem man die Oberfläche und die Seiten der Käse mit Salz einreibt und nach erfolgter Auflösung die gebildete Salzlake verreibt, oder man bringt die Käse in eine *konz.* Salzlösung, in der sie mehrere Tage verbleiben. Die aus der Lake hervorragende Oberfläche wird auch hier mit trockenem Salz behandelt. Bei Hartkäsen wird das Salzen mehrere Tage fortgesetzt; die Weichkäse werden jedoch nur einmal gesalzen. Das Salz entzieht der Oberfläche Wasser, so daß sie nun besonders fest und widerstandsfähig wird und ein Auseinanderbrechen der Käse verhindert; außerdem aber wird eine weitgehende Austrocknung des Käseinnern vermieden.

Sind die Käse so weit vorbereitet, so werden sie nun der eigentlichen Käsereifung in besonderen Räumlichkeiten, den sog. Käsekellern, unterworfen. Nur die wenigsten Käse gelangen in vollkommen frischem Zustande in den Handel, z. B Gervais. Die Käsekeller müssen sorgfältig temperiert und ventiliert werden; außerdem ist für den genügenden Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu sorgen, damit die Käse während der Aufbewahrung nicht austrocknen. Der Beginn der Reifung findet schon während der Behandlung des Bruches statt, indem sehr bald eine Milchsäuregärung eintritt. Diese ist bei den Hartkäsen infolge des geringeren Gehalts an Molke bzw. Milchzucker von relativ geringem Umfange, bei den Weichkäsen aber sehr viel intensiver. Dieser Umfang ist bestimmend für den ganzen weiteren Verlauf der Käsereifung und drückt dem fertigen Käse den Stempel als Hart- oder Weichkäse auf. Der trockene Bruch der Hartkäse enthält sehr viel Calciumparacaseinat, dem die gebildete Milchsäure den Kalk entziehen kann, so daß, wenn überhaupt, nur sehr geringe Mengen freier Milchsäure entstehen. Es können also sehr bald die Proteolyten, welche am besten bei neutraler bis schwach alkalischer Reaktion ihre Tätigkeit entfalten, mit dem Abbau des Paracaseins beginnen, der in der gesamten Käsemasse nahezu gleichmäßig vor sich geht. Hierdurch ist die Reifung der Hartkäse charakterisiert. Bei den viel molken- und daher auch milchzuckerreicheren Weichkäsen ist die Menge des an Paracasein gebundenen Kalkes jedoch nicht hinreichend, um die gebildete Milchsäure zu binden; es tritt hier sehr bald eine stark saure, von freier Milchsäure herrührende Reaktion ein, welche die Tätigkeit der Proteolyten unterbindet. Die saure Käsemasse ist hingegen ein sehr

günstiger Nährboden für Schimmelpilze verschiedener Art, die sich als Aërobier an der Oberfläche der Käse entwickeln und von dort aus die Proteolyse bewirken. Die Reifung der Weichkäse verläuft daher von außen nach innen, indem die von den Schimmelpilzen gebildeten Fermente allmählich in das Innere der Käse eindringen und das Paracasein langsam fortschreitend auflösen. Bei der infolge Ammoniakbildung später einsetzenden Neutralisation können sekundär auch sporenbildende Proteolyten sich an der Reifung im Inneren beteiligen. Die Sauermilchkäse sind hinsichtlich des Ablaufs der Reifung den Weichkäsen gleichzustellen.

Der Eiweißabbau geht zunächst im Sinne einer einfachen Hydrolyse vor sich; es werden Albumosen, Peptone und in mehr oder weniger großem Umfange Aminosäuren gebildet. Neben diesem primären Abbau des Paracaseins läuft aber noch ein sekundärer einher, indem die gebildeten Abbauprodukte zum Teil desamidiert werden. Es bilden sich Ammoniak und Oxysäuren; aus den Aminosäuren wird weiterhin Kohlendioxyd abgespalten unter Bildung von Aminen u. s. w. Hinsichtlich der Menge der gebildeten Produkte unterscheiden sich nun ebenfalls wieder die Hartkäse von den Weichkäsen. In den ersteren ist infolge des geringen Wassergehalts der Umfang der Reifung nicht sehr bedeutend; nur ein geringer Prozentsatz des Paracaseins verfällt dem bakteriellen Abbau; bei den Weichkäsen wird ein sehr viel größerer Teil des Paracaseins in wasserlösliche Produkte übergeführt. Diese bestehen aber in der Hauptsache aus Albumosen und Peptonen; nur zu einem kleineren Teil treten noch weitergehende Abbauprodukte auf; die Tiefe der Reifung ist bei den Weichkäsen nur gering. Bei den Hartkäsen hingegen werden die Albumosen und Peptone, die anfänglich ebenfalls die Hauptmenge der Abbauprodukte ausmachen, sehr bald weitgehend abgebaut; die Tiefe der Reifung ist hier sehr bedeutend. Über die Art und Menge der entstehenden Abbauprodukte in den verschiedenen Käsearten gibt die nachstehende Tabelle nach Untersuchungen von ORLA-JENSEN Aufschluß. Zu bemerken ist hierzu, daß wir unter Zersetzungsstickstoff den auf Aminosäuren und Amine entfallenden Stickstoff verstehen, nicht aber Ammoniakstickstoff.

Art des reifen Käses	In % des Gesamtstickstoffs			In % des löslichen Stickstoffs		
	Löslicher N	Zersetzungs-N	Ammoniak-N	Zersetzungs-N	Ammoniak-N	Summe
Emmentaler	33,15	17,35	2,37	52,34	7,15	59,49
Roquefort	52,50	23,64	4,99	45,03	9,51	54,54
Camembert	95,52	8,71	8,71	9,12	9,12	18,24
Harzkäse	96,40	6,70	3,50	7,75	3,70	11,45
Limburger	99,82	4,33	11,97	4,52	11,99	16,51

Die Reifung der Weichkäse ist in kurzer Zeit beendet; sie nimmt in der Regel nicht länger als 3—4 Wochen in Anspruch. Eine sehr viel längere Reifungsdauer benötigen die Hartkäse; sie beträgt für Tilsiter Käse 3—4, für Emmentaler 9—12 Monate; Parmesankäse läßt man bis zu 2 Jahren und darüber reifen.

Schmelzkäse. An einen gut gelungenen Käse werden bestimmte Anforderungen gestellt. Genügt diesen der Käse nicht in allen Punkten, vermindert sich sein Wert in entsprechendem Maße. Besonders können abweichende Lochung, Risse und Spalten eine starke Wertminderung herbeiführen, obwohl der Geschmack des Käses vollkommen einwandfrei ist. Solche Käse werden zweckmäßig zu Schmelzkäse verarbeitet. Die Nachfrage nach diesen Käsen ist so groß, daß manche Käsereien auch vollkommen einwandfreie Ware hierzu verarbeiten. Ganz minderwertige, verdorbene Ware ist hierfür nicht geeignet. Die Käse werden von der Rinde befreit, in kleine Stücke geschnitten und auf Steinwalzen fein zermahlen. Die Masse kommt in einen Vakuumkocher, wird mit einer Lösung von Alkalicitrat, -phosphat oder einem Gemische beider versetzt und im Vakuum durch Dampf unter ständigem Rühren für 10—20′ auf 60—70° erhitzt. Nachdem der Käse vollständig geschmolzen ist, wird die Masse in mit Stanniol ausgekleidete Formen abgelassen, in denen sie erstarrt. Die Käse werden dann in Schachteln oder Kistchen verpackt.

Molkenbutter. Die bei der Käsefabrikation anfallende Molke ist, sofern Fettkäse hergestellt werden, noch ziemlich fettreich, u. zw. enthält die Molke von Hartkäse erheblich mehr Fett (etwa 0,7—0,9%) als die von Weichkäsen (0,5%). Die Verarbeitung dieser Molken auf Butter ist demnach lohnend. In früheren Zeiten wurde das Fett in dem sog. „Vorbruch“ gewonnen, indem man die Molken auf etwa 60—70° vorwärmte, dann mit etwa 1% saurer Molke versetzte und auf

85—95° erwärmte. Hierbei schied sich ein kleiner Teil des Albumins als feiner Schaum ab, der das ganze Fett mit einschloß. Es wurde durch Abschöpfen von der übrigen Molke getrennt und nach dem Abkühlen, ev. unter Zusatz von Wasser, verbuttert: Vorbruchbutter. In neuerer Zeit wird das Zentrifugalverfahren immer mehr eingeführt: die Molke wird zunächst geseiht, dann zentrifugiert. Der erhaltene Molkenrahm, der ungefähr 5—6 % Fett enthält, wird in gewöhnlicher Weise verbuttert.

Molkeneiweiß. Das in der Molke verbleibende Albumin und das aus dem Casein abgespaltene Molkenprotein können aus ihr bei genügend saurer Reaktion durch Hitze abgeschieden werden. Die durch das Vorbrechen oder durch Zentrifugieren vom Fett befreite Molke wird auf 85—90° erhitzt und mit so viel saurer Molke versetzt, daß eine Ausscheidung des hitzekoagulablen Eiweißes erfolgt. Die hierfür günstigste Acidität beträgt etwa 13—14 Säuregrade nach SOXHLET-HENKEL ($p_H = 4{,}5$). Das sich abscheidende Molkeneiweiß wird in Säcke gefüllt und durch Abtropfenlassen nach Möglichkeit von anhaftender Molke befreit. In den Kriegsjahren gelangte es ohne weitere Behandlung in den Handel; früher diente es als Ausgangsmaterial zu den sog. Zigerkäsen. Für die Milchzuckerfabrikation erscheint es zweckmäßiger, das Molkeneiweiß durch Erhitzen der Molke unter Zusatz von Chlorcalcium abzuscheiden.

Die weitaus größte Zahl der Molkereien beschränkt sich auf die Herstellung der eben geschilderten Molkereiprodukte. Hierbei sind nur wenige Vollbetriebe, d. h. solche, die sowohl Butter wie auch Käse herstellen; die größere Zahl gehört zu den sog. beschränkten Betrieben, die nur Butter oder nur Käse fabrizieren.

c) Milchzucker. Die nach der Abscheidung des Molkeneiweißes erhaltenen, nahezu eiweißfreien Molken (Schotten) dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Milchzucker. In früheren Zeiten wurde zu seiner Gewinnung die Molke im offenen Kessel stark eingeengt und das beim Erkalten krystallisierende Produkt unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Nach diesem Verfahren wurde allerdings kaum mehr als $^1/_3$ der gesamten in der Molke enthaltenen Milchzuckermenge in reinem Zustande erhalten. Die Verdampfung der Molke im Vakuum, wie sie heute durchgeführt wird, gestattet die Gewinnung von etwa 60% des Milchzuckers. Eine moderne Milchzuckeranlage der EMIL PASSBURG & BERTHOLD BLOCK G. M. B. H., Berlin-Charlottenburg, ist aus Abb. 235 ersichtlich.

Hier wird aus einem im Keller befindlichen Molkensammelgefäß die Milch in die Albuminabscheidegefäße *A* gepumpt. Ihre Erwärmung erfolgt durch die Dampfschnattern *B*. Aus diesen Gefäßen gelangt die Molke nach einem Sammelbehälter *C*, aus dem die Pumpe *D* sie nach der Filterpresse *E* drückt. Die filtrierte Molke sammelt sich in dem Kasten *F* an und wird von hier, ev. nach vorausgegangener Abstumpfung der Säure durch Soda, in den Vakuumverdampfer *G* eingesaugt und unter Verwendung von Abdampf bei einer Temperatur von 60—70° so weit eingedickt, daß ihr Trockensubstanzgehalt etwa 60% beträgt. Der Übersteiger *H* hält etwa mitgerissene Molkenteilchen zurück; die Brüdendämpfe gehen durch die Leitung *I* nach dem Gegenstrommischkondensator *K*, welcher ein barometrisches Fallrohr für die Ableitung des Kühlwassers besitzt. Die nicht kondensierbare Luft wird durch die Luftpumpe *L* abgesaugt, die direkt mit der Dampfmaschine *M* gekuppelt ist. Die eingedickte Milchzuckermasse wird aus *G* in Krystallisierschalen abgelassen und in die Behälter *N* gebracht, die Wasser enthalten, wo sie abkühlt und der Milchzucker auskrystalliert. Dieser wird in der Schleuder *O* von der Mutterlauge befreit. Seine Menge beträgt etwa 3,8% der Molken, entsprechend 75—80% der Gesamtmilchzuckermenge. Er ist ebenso wie die Mutterlauge infolge teilweiser Caramelisierung noch bräunlich gefärbt und muß durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wird das Rohprodukt in dem Kessel *P* in der 3fachen Menge Wasser gelöst und unter Zusatz von 0,2% Essigsäure, Tierkohle und Magnesiumsulfat auf etwa 90° erhitzt, wodurch noch vorhandene Eiweißstoffe ausgefällt werden. Von da gelangt die Lösung über den Sammelbehälter *Q* nach der Filterpresse *R*. Der geklärte Saft fließt in den Behälter *S* und von da in den Vakuumkocher *T*, der durch die Leitung *U* mit *K* verbunden ist. Die Masse wird wieder zur Krystallisation gebracht und in der Schleuder *V* von der Mutterlauge getrennt. Der nunmehr reine Milchzucker wird im Vakuumtrockenschrank *X*, der durch die Luftpumpe *W* evakuiert wird, getrocknet, auf der Mühle Z zerkleinert und im Sichter *Y* von den groben Stücken befreit.

Der so erhaltene Milchzucker ist das sog. „erste“ Produkt und meist so rein, daß eine weitere Umkrystallisierung sich erübrigt. Aus seiner Mutterlauge kann noch durch weiteres Eindicken ein „zweites“ und ein „drittes“ Produkt erhalten werden; diese müssen unter allen Umständen nochmals umkrystallisiert werden.

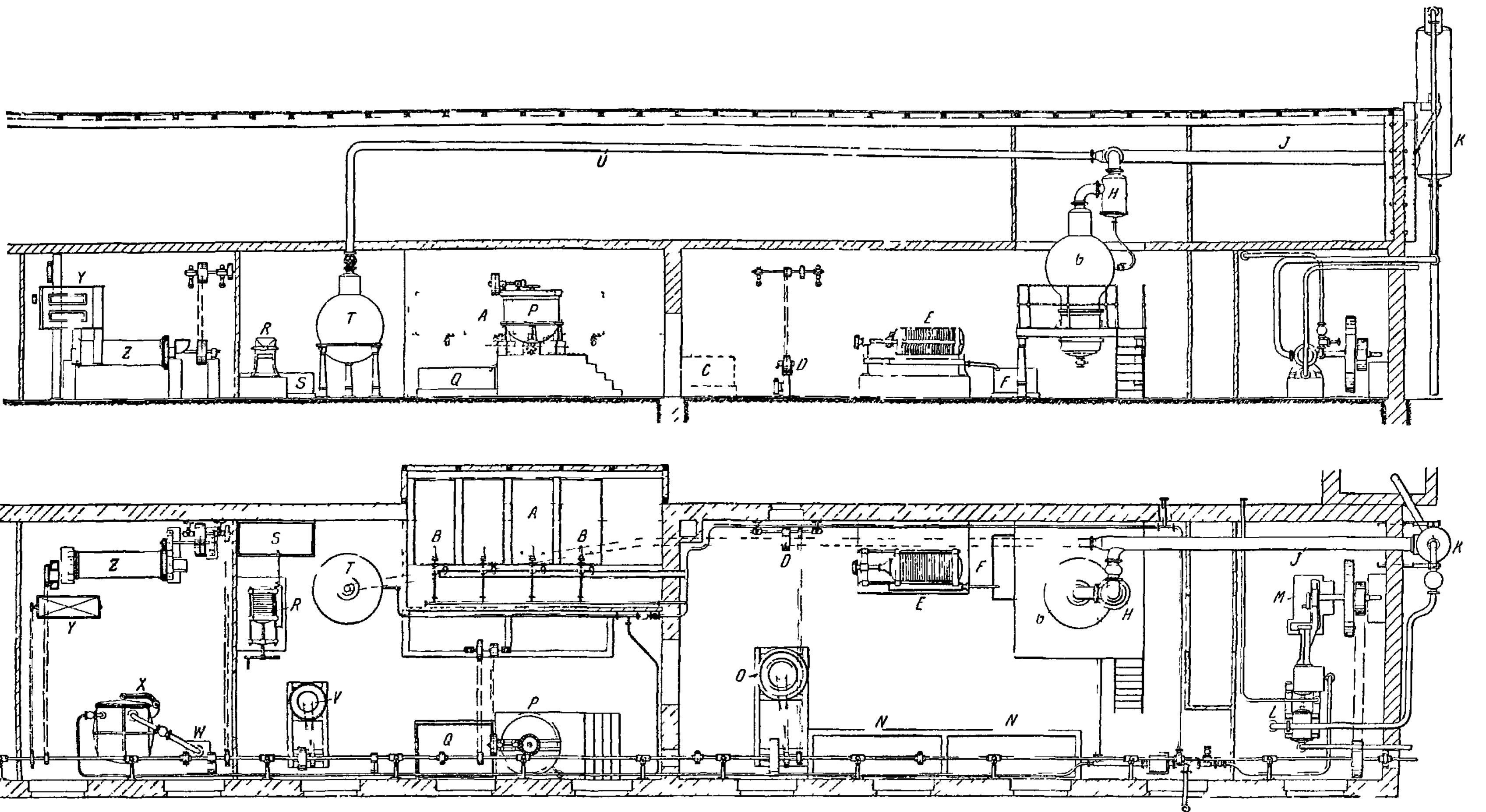


Abb 235. Milchzuckeranlage der Emil Passburg & Berthold Block G. m. b. H., Berlin-Charlottenburg.

Aus der Mutterlauge des Rohzuckers kann noch durch weiteres Eindicken Zucker gewonnen werden. Zunächst wird die Mutterlauge durch Einleiten von Dampf bis nahezu zum Siedepunkt erhitzt, wobei sich noch reichliche Mengen Albumin, die sich der Ausfällung bisher entzogen hatten, abscheiden. Der nach dem Eindicken auskrystallisierte Milchzucker ist tiefbraun gefärbt und muß in der oben geschilderten Weise gereinigt werden. Die Gesamtausbeute an Rohzucker beträgt etwa 4,3%, an gereinigtem Milchzucker etwa 3% der Molkenmenge, entsprechend etwa 60% ihres Zuckergehalts. Eine weitere Verarbeitung der letzten Mutterlauge ist nicht lohnend.

Im *D. R. P.* 184 300 beschreibt F. TODTENHAUPT, Dessau, ein Verfahren zur Darstellung von Milchzucker aus Magermilch, welches darin besteht, daß aus der Magermilch das Casein durch schweflige Säure abgeschieden und die eiweißfreie Molke in bekannter Weise auf Milchzucker weiter verarbeitet wird. Hierbei soll keine Invertierung des Milchzuckers stattfinden und dieser direkt in reinem weißen Zustande erhalten werden. Im *D. R. P.* 355 020 benutzte E. TRUTZER zum Ausfallen der Nichtzuckerstoffe aus den Molken Calciumaluminat. Nach dem *A. P.* 1 600 573 wird Molke mit Alkali auf pH 7,0 gebracht, auf 60° erwärmt, bei niederer Temperatur eingedickt, auf 0° abgekühlt und die Lactose abgeschieden. Albumin soll in der alkalischen Lösung verbleiben. Nach dem *A. P.* 1 626 857 wird die Molke mit einem Überschuß von Kalkmilch versetzt, hierauf wird CO_2 bis zur neutralen Reaktion eingeleitet, filtriert und zur Krystallisation eingedampft.

Gemäß dem *D. R. P.* 423 695 der ELEKTRO-OSMOSE A. G. und der MEIEREI C. BOLLE A. G., Berlin, wird die bis zu ihrem wahren Neutralpunkte neutralisierte Molke aufgekocht, mit *HCl* oder H_2SO_4 versetzt, das Koagulat filtriert, das Filtrat mit Adsorptionsmitteln (Ton, *A*-Kohle u.s.w.) behandelt, das Filtrat elektroosmotisch bis zur praktischen Salzfreiheit gereinigt und durch Eindampfen u. s. w. die Lactose gewonnen.

Nach Untersuchungen von FLEISCHMANN hat Milchzucker nebenstehende Zusammensetzung:

	I. Rohzucker	II. Raffinade
Wasser	0,90%	0,25%
Ätherextrakt	0,55%	Spuren
Eiweißkörper	2,00%	Spuren
Milchzucker	90,00%	99,65%
Sonstiges	4,85%	Spuren
Asche	1,70%	0,10%

Verwendung. Milchzucker wird u. a. auch für die Säuglingsernährung gebraucht. Die Frauenmilch enthält 6–7% Milchzucker, die Kuhmilch nur 4–5%. Wegen des hohen Eiweißgehalts der Kuhmilch muß diese aber, wenn sie zur Säuglingsernährung dient, verdünnt werden, in den ersten Monaten mit 2 Tl. Wasser, später mit 1 Tl. Wasser. Zur Erzielung der notwendigen Calorien ist es am besten, das natürliche oder physiologische Kohlenhydrat, nämlich Milchzucker, dem Säugling zu geben. Für die Säuglingsernährung werden in Deutschland nur noch verhältnismäßig geringe Mengen Milchzucker gebraucht; er wird hauptsächlich zur Herstellung von pharmazeutischen Produkten verwendet, wie z. B. Formamint (Bd. V, 426), von galenischen Präparaten (Bd. V, 458) und zum Teil in der Feuerwerkerei (Bd. V, 335) gebraucht.

Wirtschaftliches. Die ursprünglich in der Schweiz betriebene Milchzuckerproduktion existiert heute nicht mehr. Sie wurde infolge der dort angewendeten primitiven Herstellungsverfahren durch die fortschrittlichere Produktion anderer Länder verdrängt. Die italienische Milchzuckerfabrikation ist nicht bedeutend, sie beschränkt sich darauf, den Inlandsbedarf zu decken und führt nur geringe Mengen aus. Den größten Teil des Weltbedarfs an Milchzucker liefern Holland und Frankreich; auch England hat neuerdings eine eigene Milchzuckerindustrie eingerichtet, sie verarbeitet hauptsächlich eingeführten Rohmilchzucker. Eine wesentliche Erstarkung hat in den letzten Jahren die neuseeländische Produktion erfahren, die zum Teil mit der englischen Milchzuckerindustrie in Verbindung steht. In Österreich ist die Produktion aufgegeben worden, dagegen werden in Deutschland so große Mengen hergestellt, daß sie im Inlande bei weitem nicht unterzubringen sind und ausgeführt werden müssen. Die Erzeugung im Jahre 1913 war in Deutschland etwa 750 *t*, die Weltproduktion wohl 4000 *t* im Jahr. Ausfuhr 1913: 298 *t*. Neuere Zahlen sind leider nicht zu erhalten.

Literatur: AUSSBERG, *Chem.-Ztg.* **1910**, 885. – C. KNOCH, Milchzuckerfabrikation. *Milch-Ztg.* **1903**, Nr. 50, 51. – G. ZIRN, *Milch-Ztg.* **1895**, Nr. 30, 31. E. EBERHARD, der Michzucker, *Milchwirtschaftl. Ztrbl.* 58, 209. – O. UNGNADE, Milchzucker, seine Fabrikation, Untersuchung und Verwendung, Verlag der Molkerei Ztg. Hildesheim 1926 (bestes technisches Buch); sowie die unter Milchzucker, Bd. VII, 595, angegebene wissenschaftliche Literatur.

Analytisches. 1. Spezifisches Gewicht der Milch. Die Bestimmung des *spez. Gew.* erfolgt bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°. Sie kann pyknometrisch oder mit Hilfe eines Lactodensimeters erfolgen. Weicht die Temperatur von 15° ab, so sind für jeden abweichenden Temperaturgrad 2 in der vierten Dezimale ab- bzw. zuzuzählen. In neuester Zeit gelangt ein Lactodensimeter in den Handel, an welchem an Stelle des *spez. Gew.* der Ausdruck für $2{,}665 \cdot \frac{100s-100}{s}$ abgelesen werden kann (vgl. darüber bei Trockensubstanz).

2. Fettgehalt der Milch. Dieser wird entweder gewichtsanalytisch nach den Methoden von RÖSE-GOTTLIEB oder SCHMIDT-BONDCZINSKY oder volumetrisch nach GERBERs Acidmethode bestimmt. In ein Butyrometer (Abb. 236) werden eingefüllt: 10 *cm*³ Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,81 – 1,82, 11 *cm*³ Milch, 1 *cm*³ Amylalkohol. Der letztere muß sich in einem Gemisch von 10 *cm*³ Schwefelsäure und 11 *cm*³ Wasser ohne Rückstand lösen. Die Butyrometer werden mit Gummistopfen fest verschlossen, bis zur völligen Lösung der Eiweißkörper geschüttelt und 5' lang in einer Zentrifuge geschleudert. Nach dem Wiederanwärmen auf 65° wird der Fettgehalt an der Skala direkt abgelesen. Zur Untersuchung des Rahms werden sog. Rahmbutyrometer mit 10 *cm*³ Schwefelsäure, 5 *cm*³ Rahm, 5 *cm*³ Wasser und 1 *cm*³ Amylalkohol beschickt und wie bei Milch weiter behandelt. Zur Ablesung des Fettgehalts muß die Fettsäule stets auf den Nullpunkt der Skala eingestellt werden, da diese sich mit zunehmendem Fettgehalt (entsprechend dem abnehmenden *spez. Gew.* des Rahms) verjüngt. Für die Untersuchung von Magermilch werden Präzisionsbutyrometer mit teilweise stark verjüngtem Skalenrohr verwendet.

Abb. 236. Milchbutyrometer nach GERBER von P. FUNKE, Berlin.

3. Trockensubstanz der Milch. Diese kann gewichtsanalytisch bestimmt werden, indem man 5 *cm*³ Milch von bekanntem *spez. Gew.* bei 105° über Seesand bis zur Gewichtskonstanz trocknet. Einfacher erfolgt die Berechnung aus dem *spez. Gew.* und dem Fettgehalt nach der FLEISCHMANNschen Formel $t = 1{,}2 f + 2{,}665 \frac{100 s - 100}{s}$. Diese Formel ist nur für Kuhmilch gültig.

4. Nachweis der stattgehabten Erhitzung der Milch. Rohe Milch enthält oxydierende Fermente, die durch Erhitzen über 80° zersetzt werden und bei Gegenwart von Peroxyden oxydable Substanzen, wie z. B. Guajactinktur, Guajacol, Benzidin, p-Phenylendiamin, in gefärbte Verbindungen überführen (s. auch Fermente, Bd. V, 152).

2 – 3 *cm*³ Milch werden mit 0,5 *cm*³ Guajactinktur versetzt. Rohe Milch färbt sich bald tief dunkelblau, über 75° erhitzte Milch zeigt eine von der Tinktur herrührende gelblichbraune Färbung. Oder 2 – 4 *cm*³ Milch werden mit 2 Tropfen einer 2%igen p-Phenylendiamin-chlorhydratlösung oder einer 2%igen Guajacollösung oder einem Gemisch beider (ROTHENFUSSERsches Reagens) und 2 Tropfen 0,2%igen Wasserstoffsuperoxyds oder 0,5%igen Äthylhydroperoxyds versetzt. Rohe Milch gibt mit p-Phenylendiamin bzw. ROTHENFUSSERs Reagens Violettfärbung, mit Guajacol Orangefärbung; über 80° erhitzte Milch bleibt farblos.

5. Bestimmung des Wassergehalts der Butter. Eine sehr brauchbare Schnellmethode zur Bestimmung des Wassergehalts der Butter ist die Bestimmung mit Hilfe der Perplexwaage. Ihr Waagebalken ist auf der einen Seite kolbig verdickt; auf der andern Seite trägt er eine Graduierung von 0 – 20. An dieser Seite befindet sich eine Waagschale. Die Waage ist im Gleichgewicht, wenn die Waagschale mit einem Aluminium- oder Nickelbecher und einem 10-*g*-Gewicht belastet ist. Nach dessen Entfernung wird so viel Butter eingewogen, daß das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Der Becher wird dann über der Gasflamme unter ständiger Bewegung erhitzt, bis alles Wasser verjagt ist. Dies läßt sich daran erkennen, daß das anfangs sehr lebhafte Knistern plötzlich aufhört, der grobblasige Schaum sich in einen feinblasigen verwandelt und das Sediment (Eiweißkörper) eine schwach bräunliche Färbung annimmt. Nach dem Erkalten wird durch Aufsetzen von Reitern auf den Waagebalken das Gleichgewicht wieder hergestellt. Der große Reiter gibt die ganzen, der kleine die Zehntelprozente an.

6. Bestimmung des Fettgehalts in Käse. 3,0 *g* feingeriebener Käse werden in ein Schiffchen eingewogen und dieses mit einem Gummistopfen in ein beiderseits offenes Butyrometer (Abb. 236) eingeführt. Dann fügt man so viel Schwefelsäure vom *spez. Gew.* 1,60 hinzu, daß das Schiffchen gerade bedeckt ist, und erhitzt im Wasserbade auf 85°, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nun wird 1 *cm*³ Amylalkohol hinzugefügt, die obere Öffnung des Butyrometers ebenfalls verschlossen, kräftig geschüttelt und zentrifugiert. Dann fügt man noch Schwefelsäure hinzu, bis das abgeschiedene Fett in das Skalenrohr getreten ist, erwärmt auf 65° und liest den Fettgehalt ab.

7. Bestimmung des Wassergehalts in Käse. 2 – 3 *g* Käse werden mit geglühtem Seesand innig verrieben und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

8. Bestimmung des Milchzuckers in Milch. *a)* Gewichtsanalytisch. 25 *cm*³ werden im 500-*cm*³-Meßkolben mit 400 *cm*³ Wasser und 20 – 25 *cm*³ kolloidaler Eisenhydroxydlösung sowie mit 20 *cm*³ Natriumfluoridlösung zur Entfernung von Kalksalzen versetzt, dann bis zur Marke aufgefüllt. Von dem klaren Filtrat werden 100 *cm*³ mit 50 *cm*³ FEHLINGscher Lösung 6' lang gekocht, das abgeschiedene Kupferoxydul auf einem Asbestfilter gesammelt und nach der Reduktion zu metallischem Kupfer gewogen. Bequemer ist es, das Cu_2O zu CuO zu oxydieren und sein Gewicht auf Cu umzurechnen. 1 *mg* $Cu = 0{,}73$ *mg* Milchzucker.

b) Polarimetrisch. 75 *cm*³ werden mit 7,5 *cm*³ Schwefelsäure (20 *Gew.*-%) und 7,5 *cm*³ einer Lösung versetzt, die in 500 *cm*³ 40 *g* Jodkalium und 55 *g* Quecksilberjodid enthält. Nach dem Auffüllen auf 100 *cm*³ filtrieren und im 4-*dm*-Rohr bei 17,5° polarisieren. Ein Saccharimetergrad im Halbschattenapparat von SCHMIDT & HAENSCH mit doppelter Quarzkeilkompensation = 0,16428 *g* Milchzucker in 100 *cm*³ Lösung. Bei Apparaten mit Kreisteilung und Natriumlicht ist bei 20° zu polarisieren; ein Grad im 4-*dm*-Rohr = 0,4759 *g* Milchzucker in 100 *cm*³ Lösung. Zur Korrektur des durch den Niederschlag bedingten verminderten Flüssigkeitsvolumens ist der erhaltene Wert bei Vollmilch mit 0,94, bei Magermilch mit 0,97 zu multiplizieren.

Die Bestimmung des Milchzuckergehalts von Milchzucker erfolgt polarimetrisch mit 10%iger Lösung.

Statistisches. Zahl des Rindviehs in Deutschland (Millionen).

	Insgesamt	Kalber bis zu 3 Monaten	Jungvieh bis zu 2 Jahren	Ochsen und Bullen	Kühe im ganzen
1912	20,182	1,732	6,226	1,280	10,944
15. April 1916	19,922	1,974	6,030	1,366	10,552
1. März 1917	21,364	2,129	7,049	1,458	10,728
1. „ 1918	19,635	1,705	6,594	1,251	10,085
1. „ 1919	16,638	1,668	5,032	1,002	8,936
1. Dezember 1925	17,202	1,326	5,044	0,874	9,958

Deutschlands jährliche Ein- und Ausfuhr von Molkereiprodukten in 1000 *t*.

	Einfuhr					Ausfuhr			
	Butter	Hartkäse	Weichkase	Dauermilch	Rahm	Butter	Hartkase	Weichkase	Dauermilch
Durchschnitt 1909—1913	50,40	20,17	1,91	0,03	30,76	0,23	0,13	0,76	5,48
1921	1,52	24,41	2,79	4,45	0,24	0,09	0,14	0,33	1,31
1922	1,07	18,92	4,66	4,22	0,01	0,28	0,16	0,85	0,46
1923	1,32	9,28	2,03	4,02	0,00	0,07	0,04	0,24	0,26
1924	53,48	38,23	5,64	12,14	0,35	0,03	0,09	0,47	0,26
1925	96,61	63,55	10,36	12,88	0,47	0,14	0,20	0,93	0,65
1926	97,79	54,94	9,18	8,44	0,09	0,12	0,12	0,94	0,76
1927	108,27	62,67	9,34	6,93	0,06	0,09	0,09	1,35	0,44
1928	126,55	54,71	6,77	6,39	0,03	0,13	0,14	1,53	0,67

Der Wert der in Deutschland produzierten Milch soll 1927 etwa 3,6 Milliarden M. betragen (*Ztschr. angew. Chem.* **1927**, 906) haben.

Literatur: BARTHEL, Methoden zur Untersuchung von Milch- und Molkereiprodukten 4. Aufl. Berlin 1927. — L. EBERLEIN, Die neueren Milchindustrien, Dresden und Leipzig 1926. — FLEISCHMANN, Lehrbuch der Milchwirtschaft. 6. Aufl., Berlin 1920. — FREUND, Herstellung und Verwendung von Trockenmilch. Berlin 1918. — GRIMMER, Chemie und Physiologie der Milch. 2. Aufl. Berlin 1926. — Derselbe, Leitfaden der Milchhygiene. München 1922. — Derselbe, Milchwirtschaftliches Praktikum. Leipzig 1926. — JENSEN, Die Bakteriologie in der Milchwirtschaft. Fischer, Jena 1913. — KIRCHNER, Handbuch der Milchwirtschaft. 7. Aufl. Berlin 1922. — KNOCH, Das Trocknen kolloidaler Flüssigkeiten, insbesondere der Milch. Berlin 1927. — MARTINY, Geschichte der Rahmgewinnung 1909—1915. Berlin. — RAUDNITZ-GRIMMER, Berichte über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchwissenschaft und Molkereipraxis. Deuticke, Wien. — RITTER, Weltproduktion und Welthandel der Molkereierzeugnisse. Parey, Berlin 1930. — R. SCHERER, Das Casein, seine Darstellung und Verwertung. Leipzig und Wien. — SOMMERFELD, Handbuch der Milchkunde. Wiesbaden 1909. — STOHMANN, Milch- und Molkereiprodukte. Braunschweig 1898. — TEICHERT, Methoden zur Untersuchung von Milch- und Molkereiprodukten. 2. Aufl. Stuttgart 1927. — WEIGMANN, Pilzkunde der Milch. 2. Aufl. Berlin 1924. — Zeitschriften: *Milchwirtschaftl. Ztrbl.*, Schaper, Hannover; Milchwirtschaftliche Forschungen, Berlin; Milchwirtschaftliches Jahrbuch, Schaper, Hannover; *Milch-Ztg.*, *Molk.-Ztg.*, Hildesheim, Berlin; Süddeutsche Molkereizeitung, Kempten; Österreichische Milchwirtschaftliche Zeitung, Wien.

W. Grimmer.

Milchglas s. Bd. VI, 773.

Milchsäure (Gärungsmilchsäure) ist die technische Bezeichnung für die Äthylidenmilchsäure oder α-Oxypropionsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, zum Unterschied von der Äthylenmilchsäure, β-Oxypropionsäure, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Die Gärungsmilchsäure findet sich unter anderm im Sauerkraut, im Magensaft, im Opium, im Wein und kann synthetisch aus Acetaldehyd durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des Cyanhydrins erhalten werden (WISLICENUS, *A.* **128**, 11 [1863]). Sie ist ebenso wie das synthetische Produkt optisch inaktiv. Milchsäure ist äußerst hygroskopisch und zerfließlich, mischt sich mit Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther und den meisten organischen Lösungsmitteln. *Schmelzp.* 18°, $Kp_{0,5-1}$ 82—85°, Kp_{12} 119° (KRAFFT, DYES, *B.* **28**, 2590). Sie ist mit Wasserdampf etwas, mit überhitztem Dampf leicht flüchtig (UTZ, *Chem.-Ztg.* **29**, 363, 1174). Bei längerem Stehen oder rascher beim Erhitzen auf 140° geht sie in Lactylmilchsäure,

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H,$$

über. Die Gärungsmilchsäure wurde 1780 von SCHEELE in der sauren Milch aufgefunden und erhielt darnach ihren Namen. PASTEUR erkannte 1857, daß Bakterien

die Bildung der Milchsäure veranlassen. 1903 stellten BUCHNER und MEISENHEIMER (*B.* **36**, 635; *A.* **349**, 129) fest, daß die Milchsäuregärung ein enzymatischer (s. Bd. V, 166) Prozeß ist. Aus den Hexosen (d-Glucose, Fructose u. s. w.) entsteht die Milchsäure direkt, $C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3$; Biosen (Rohr-, Malz- und Milchzucker) werden vorher in die Monosen (Hexosen) enzymatisch gespalten. Auch Glycerin, Mannit werden durch geeignete Spaltpilze in Milchsäure verwandelt. Stärke kann erst nach Überführung in Maltose und Dextrose (durch die Diastase des Malzes oder durch Säuren) zur Milchsäuregärung dienen.

In Deutschland werden als Ausgangsmaterialien die gewöhnliche Kartoffelstärke, seltener Mais- bzw. Reisstärke und Rohrzucker benutzt, in Italien Molken, Zuckerrübensaft und Melasse, in Amerika Zuckerrohrmelasse, Maisstärke und Dextrose (Traubenzucker).

Milchsäurebakterien. Für die technische Herstellung von Milchsäure werden Reinkulturen des Maischebacillus (Bd. VII, 758) benutzt, besonders B. DELBRÜCKI (= B. acidificans) und ev. B. lactis acidi LEICHMANN. Letzterer vergärt auch Milchzucker und ist anspruchslos in der Ernährung.

Man erhalt ihn, indem man einen Labmagen des gesäugten Kalbes in eine 10%ige Zuckerlosung bei 49° legt und im Brutschrank etwa 12h bei dieser Temperatur stehen läßt. Nach Entfernen des Magens und Abziehen der Fettschicht erhält man in bekannter Weise durch entsprechende Verdünnung und Gießen von Agarplatten Kolonien der Reinkulturen, von denen man auf Lösung abimpft.

Es können naturgemäß im Betrieb nur solche Milchsäurebacillen Verwendung finden, die schnell und kräftig säuern, möglichst wenig Nebenprodukte (Essig-, Buttersäure) erzeugen, keine größeren Ansprüche an die Ernährung stellen und sich leicht rein fortzüchten lassen. Letzteres gelingt dadurch, daß man eine Temperatur von 49–50° anwendet, d. h. eine Temperatur, die für viele Schädlinge zu hoch, für den Milchsäurebacillus dagegen noch ziemlich günstig ist. Derartige Eigenschaften hat der B. acidificans (= B. DELBRÜCKI [LEICHMANN]), der in fast allen Milchsäurefabriken meist angewandt wird.

Für die Ernährung der Milchsäurebakterien sind lösliche Eiweißstoffe und Phosphate besonders wichtig. Die mit einer größeren Menge Malz verzuckerten Stärkemaischen enthalten in der Regel ausreichende Nahrungsstoffe. Verlaufen die Gärungen zu langsam, so kann ein Zusatz von Superphosphat und Ammoniumsulfat beschleunigend wirken. Bei der Säureverzuckerung der Stärke ist ein nachheriger Zusatz von geringen Mengen von Malz sowie von Ammoniumsalzen, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, notwendig. In der Praxis sind blanke oder fast blanke Gärmaischen zu vermeiden, weil die Spaltpilze trotz zeitweiligen Rührens allmählich auf den Boden sinken, was sowohl Wachstum wie Säuerungskraft stark benachteiligt; infolgedessen wirkt auch ein Zusatz von Malz bzw. Malzkeimen viel günstiger als ein filtrierter Malzauszug oder eine filtrierte Abkochung von Malzkeimen. Sogar ein Zusatz von ausgekochten Maischetrebern gibt oft gute Resultate.

Wie alle Spaltpilze sind auch die besten Milchsäurebildner gegen freie Säure mehr oder weniger empfindlich, die Zellen werden krank und sterben ab. Es ist deshalb sehr wichtig, die gebildete Milchsäure in dem Maße, wie sie entsteht, zu neutralisieren, was im Betriebe ausschließlich mit feinst gepulverter Schlämmkreide, sog. Champagnerkreide, erfolgt. Da die Kreide sich rasch absetzt, so ist ein zeitweises Umrühren unbedingt notwendig. Mit B. DELBRÜCKI werden ohne Kreide nur Konzentrationen bis etwa 1,8% Milchsäure erzielt. Ein Lüften der Maischen ist nicht notwendig. Die günstigste Wachstumstemperatur liegt bei 41–47°; meist wird in den Fabriken 50° angewendet, weil hierbei die Gärungen reiner verlaufen.

Störungen und Verluste, die durch fremde, ebenfalls wärmebeständige Bacillen hervorgerufen werden, sind oft erheblich. Besonders häufig ist die Bildung von Essigsäure. Auch das entstandene milchsaure Calcium kann eine weitere Um-

wandlung durch Bakterien erfahren unter Bildung von buttersaurem Calcium, CO_2 und Wasserstoff. Über die Aufarbeitung derartig infizierter Maischen mittels schwefelsauren Magnesiums s. u. S. 590. Bei normaler Milchsäuregärung ist die Maische dünnflüssig, riecht angenehm nach Milchsäureester und läßt kleine Blasen regelmäßig aufsteigen. Die Treber gelangen nur zum kleinen Teil nach oben. Bei der Fremdgärung ist die Maische schleimig, die Gärung erst träge, dann stürmisch, die Treber steigen nach oben, der Geruch ist unangenehm sauer. Durch sehr kräftiges Rühren kann die fadenziehende Beschaffenheit der Maische hier und da wieder verschwinden. Salpeterhaltiges Wasser sowie Zusatz von Nitraten als Nährstoff zu den Maischen ist zu vermeiden, weil daraus während der Gärung freie, sehr schädlich wirkende salpetrige Säure entstehen kann. Um derartige unreine Gärungen zu vermeiden, sind große Sauberkeit, Sterilisierung der Maische durch Erhitzen, große Einsaat von Milchsäurebakterien, hohe Gärtemperatur notwendig.

Herstellung technischer Milchsäure. Die von der Agarplatte entnommene bzw. von den Gärungsinstituten bezogene Reinkultur von B. Delbrücki wird in etwa 10 cm^3 sterile 10%ige Malzwürze verimpft und 24^h bei 49° in den Brutschrank gestellt. Die Lösung trübt sich durch die massenhaft entwickelten Bacillen. Nachdem man sich mit Hilfe des Mikroskopes von der Reinheit der Kultur überzeugt hat, überimpft man die 10 cm^3 in ein steriles Kölbchen, welches eine sterilisierte Lösung enthält, bestehend aus 100 cm^3 Malzwürze, 10 *g* Trauben- oder Rohrzucker und 15 *g* Schlämmkreide. Nach 3—4 Tagen Gärung im Brutschrank bei 49° verteilt man den Inhalt auf 7 Kölbchen gleichen Inhalts; nach weiteren 3 Tagen wird der Inhalt der 6 kleinen Kölbchen auf 6 große Kolben mit je 1,5 *l* Nährlösung der gleichen Zusammensetzung übertragen. Das 7. Kölbchen wird auf weitere kleine Kölbchen verimpft u. s. w. Die 6 großen Kolben werden in einen kleinen Reinzuchtapparat mit 100 *l* Betriebsmaische und Kreide (sterilisiert), nach 3 Tagen in den großen Reinzuchtapparat und von da nach 3 Tagen in den Gärbottich, stets bei 49°, übertragen. Bis der Reinzuchtapparat wieder verimpfungsfähig ist, wird von einem Gärbottich auf den nächsten der 10. Teil verimpft. Die Gärgefäße und Reinzuchtapparate werden alle $2-3^h$ 5′ lang gerührt und während dieser Zeit entweder gekühlt oder erwärmt auf 49°. Der Verlauf der Gärung wird täglich durch Zuckeranalysen kontrolliert. Für die Produktion von täglich 2000 *kg* 50 *Gew.*-%ige Milchsäure braucht man normalerweise 6 Gärgefäße von 14000 *l* Inhalt mit Rührwerk und kupferner Heizschlange bzw. Kühlschlange (5 m^2 Heizfläche).

Der Maischbottich, in dem die Stärke durch Malz in Zucker umgewandelt wird, ist mit Rührwerk, Heiz- und Kühlschlangen versehen. Man füllt bis zur Hälfte mit Wasser, z. B. 50 *hl*, erwärmt dieses auf 45°, säuert mit etwa 3 *l* 50%iger Milchsäure an und bringt zunächst etwa 20 *kg* gequetschtes Grünmalz oder fein gemahlenes Malzschrot hinein. Das Malz stellt man zweckmäßig aus kleinkörniger eiweißreicher Gerste durch 14—20tägiges Keimen her. Hierauf stellt man das Rührwerk an, fügt etwa 1333 *kg* Kartoffelmehl mit 75% Stärke hinzu und erwärmt innerhalb 30′ behufs Verflüssigung des Stärkekleisters auf etwa 70—75°. Hierauf wird auf 56° abgekühlt und nach Zusatz von 80 *kg* Malzschrot oder Grünmalz $4-5^h$ erwärmt, wobei man die Temperatur stündlich um 1° erhöht, zwecks Verzuckerung der Stärke. Dann wird zur Sterilisierung langsam auf 80° angewärmt und nach etwa 15′ 500 *kg* Schlämmkreide hinzugefügt. Die heiße Maische läßt man darauf in die Gärbottiche zu etwa 30 *hl* Inhalt fließen. Die Maische soll so weit verdünnt werden, auf etwa 10 m^3, daß sie 10—11% Maltose (bzw. Dextrose oder Milchzucker) enthält.

Neuerdings führt man die Maischung direkt in großen Gärgefäßen von 100—200 *hl* Inhalt durch. Sie sind aus Eisen oder Aluminium, im Innern mit Steinzeug- oder Stellaplatten ausgekleidet und außen mit Holz isoliert. Die Kreide wird mit Wasser in einem eisernen Rührgefäß aufgekocht und der fertigen Maische bei 80° zugefügt. Vor dem Abkühlen wird das mit Deckel versehene Gärgefäß im oberen

Teil durch strömenden Dampf sterilisiert. Nach dem Abkühlen auf 49° wird dann die Impfmaische mit dem Milchsäurebacillus hinzugefügt.

Bei der Säureverzuckerung wird das Kartoffelmehl in der 3fachen Menge Wasser von 50° angerührt und die Kartoffelstärkemilch in den Verzuckerungskonverter[1] in dünnem Strahl abgelassen. Vorher werden etwa 100 *l* Wasser mit 30—40 *kg konz.* Schwefelsäure oder 15 *l konz.* Salzsäure gemischt und im Konverter durch direkten Dampf zum Kochen gebracht. Während des Einfließens der Stärkemilch darf die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden geraten, so daß die Stärke schon während der Füllung verflüssigt wird. Nach dem Schließen des Konverters wird der Inhalt auf 125—130° erhitzt bis zur vollständigen Verzuckerung, welche ungefähr $1^1/_2$—2^h dauert. Prüfung mit Jodlösung und schließlich mit Alkohol.

Soll aus Molken Milchsäure hergestellt werden, so müssen die Molken mit Kreide oder Kalkmilch neutralisiert und aufgekocht werden zur Abscheidung des Albumins, das durch Filterpressen abgepreßt wird. Darauf werden die Molken auf 10—12% Milchzuckergehalt eingedampft und nach dem Abkühlen auf 49° mit Kreide und Impfung versehen. Ein Zusatz von Nährmitteln ist überflüssig. Die so erhaltene Milchsäure ist ziemlich stark durch die im Ausgangsmaterial enthaltenen Salze und, wenn, wie das früher geschah, faulender Käse als Ferment benutzt wurde, auch durch Buttersäure verunreinigt.

Noch unreinere Produkte liefert die Vergärung der Rübenzuckermelasse, die noch reicher an Salzen ist als die Molken. Hier ist eine Zufuhr von stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Bakteriennährstoffen erforderlich.

Wesentlich günstiger arbeitet das seit 1916, z. B. in Italien, ausgeübte Milchsäureverfahren, das von dem rohen Diffusionssaft der Zuckerrüben ausgeht und saccharoseinvertierende Milchsäurebakterien (z. B. B. invertente lacticum MEZZADROLI) verwendet.

Der etwa 12% Rohrzucker enthaltende und durch Erhitzen sterilisierte Diffusionssaft wird in Holzbottichen durch Zusatz von bereits kräftig gärender Zuckerlösung aus anderen Bottichen zur Gärung gebracht. Von Zeit zu Zeit wird der Ansatz mittels Preßluft durchgerührt und jedesmal mit so viel Kreide versetzt, daß der Gehalt an freier Milchsäure 5—7 *g* in 1 *l* beträgt. Dieser Milchsäuregehalt ist notwendig, um andere Gärungserreger, insbesondere Buttersäurebacillen, nicht aufkommen zu lassen, da man nicht von reinen Milchsäurekulturen ausgeht. Andererseits würde ein stärkerer Milchsäuregehalt die Milchsäurebacillen selbst schädigen. Nach vollständigem Verbrauch des Zuckers wird die Gärlauge durch Zusatz eines geringen Überschusses (2%) von gepulvertem, gebranntem Kalk unter kräftigem Rühren geklärt und der Kalkhydratüberschuß durch Einleiten von Kohlensäure genau neutralisiert. Nach der Filtration wird die klare Calciumlactatlösung zusammen mit den Waschlaugen in Mehrkörperverdampfern auf 32—35° *Bé* gebracht und in Holz- oder verbleiten Eisenbottichen mit Schwefelsäure von 52° *Bé* unter Kühlung genau zersetzt. Das ausgeschiedene Calciumsulfat wird abfiltriert oder zentrifugiert. Die so erhaltene essigsäurehaltige Milchsäure ist 40—45 *Gew.-%*ig und für technische Zwecke, d. h. in Italien, genügend rein, während die verdünnten Waschlaugen in den Betrieb zurückkehren.

Die Milchsäureausbeute beträgt 200 *kg* technische Milchsäure von 40—45 *Gew.-%* auf 100 *kg* verbrauchten Zucker.

Auffällig erscheint bei dem geschilderten Verfahren das Rühren mittels Druckluft, da es sich bei Milchsäurebakterien bekanntlich um fakultativ anaerobe Bakterien handelt und ein mechanisches Rühren in diesem Falle wohl zweckmäßiger sein dürfte.

Als Nebenprodukte treten bei diesem Verfahren Essigsäure (auf 100 *g* Saccharose 5—15 *g*) und Mannit auf. Letzterer entsteht nach MEZZADROLI wahrscheinlich aus der Lävulose. Je nach der verwendeten Bakterienrasse können 5—25% Mannit, bezogen auf die vergorene Saccharose, gebildet werden.

Im *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 2723, wird über ein Milchsäureverfahren aus Zuckerrohrmelasse berichtet. Die auf 1:1 verdünnte Zuckerrohrmelasse wird mit Phosphorsäure erhitzt, um Eiweiß und Kalksalze zu fällen. Darnach wird die Phosphorsäure neutralisiert und bei 20° Brix gemaischt. Die Vergärung erfolgt bei 50° mit B. DELBRÜCKI. Nach der Gärung wird mit gelöschtem Kalk alkalisch gemacht, filtriert und die filtrierte Gärlauge auf 50—70° Brix eingedampft. Die eingedampfte Calciumlactatlösung wird in Bewegung zur Krystallisation gebracht und das so gereinigte Calciumlactat in bekannter Weise auf Milchsäure aufgearbeitet.

Sämtliche Leitungsrohre für die Impfmaische, die Gärgefäße, Schlangenrohre u. s. w. müssen durch Ausdämpfung, Behandlung mit 1%iger kochender Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure von schädlichen Keimen gereinigt werden, da

[1] Die Konverter sind ähnlich wie die in der Spiritusindustrie benutzten Henze (Bd. **I**, 677, Abb. 213) gebaut, aber mit säurefestem Material gefüttert.

die Infektionsgefahr sehr groß ist. Das Aufkommen dieser Fremdgärungen (Buttersäure, Aceton- und Butylalkoholgärung) wird vor allem durch die Massenaussaat kräftiger Milchsäurebakterien und hohe Gärtemperatur verhindert. Da bei der Gärung eine nicht unbeträchtliche Selbsterwärmung (etwa 5^0) auftritt, so ist es notwendig, mittels der Schlangenrohre die Maische ev. zu kühlen. Die Gärung setzt etwa $6-8^h$ nach dem Anstellen ein, ersichtlich an der Entwicklung von CO_2-Blasen; alle 2^h wird die Kreide aufgerührt. Nach 8–10 Tagen ist im besten Falle die Gärung beendet, und die FEHLINGsche Lösung zeigt nur noch Spuren von Zucker an. Die vergorene Maische wird zur Vernichtung von Bakterien, die das milchsaure Calcium weiter zersetzen könnten, nach Zusatz von Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion aufgekocht. Man läßt etwa 6^h absetzen, zieht die klare Lösung durch einen Heber ab, entfernt die Treber durch Passieren durch ein Sieb und filtriert die Flüssigkeit durch Filterpressen. Die klare Lösung von milchsaurem Calcium wird unter Benutzung von Methylviolettpapier als Indicator mit Schwefelsäure von 60^0 *Bé* versetzt, der Gips abfiltriert, ausgewaschen und die verdünnte, etwa 10%ige Milchsäure in Vakuumapparaten aus Kupfer oder verbleitem Eisen bei 55^0 und etwa 80 *mm* Druck auf 50 *Gew.-%* ($18-19^0$ *Bé*) bzw. 80 *Gew.%* ($25-26^0$ *Bé*) eingedampft. Die Ausbeute soll 90% d. Th. betragen, d. h. 1333 *kg* 75%iges Kartoffelmehl sollen 2000 *kg* 50 *Gew.-%*ige Milchsäure ergeben. Obiges Verfahren hat den Nachteil, daß saure Lösungen eingedampft werden müssen, wobei Verluste an Milchsäure auftreten und Milchsäureanhydrid gebildet wird. Als eine wesentliche Verbesserung der Arbeitsweise ist daher das in den *D. R. P.* 221 112 bzw. 222 741 von C. H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim, niedergelegte Verfahren zu betrachten. Darnach werden die filtrierten Gärlaugen, enthaltend Calciumlactat, auf $28-30^0$ *Bé* eingedampft und mit einem Gemisch von 50%iger Milchsäure und Schwefelsäure zersetzt. Bei dieser Arbeitsweise bleibt der Gipsbrei genügend flüssig, und beim Filtrieren erhält man 50%ige Milchsäure. Man kann also in eisernen Apparaten arbeiten und vermeidet die Anhydridbildung. Die so gewonnene rohe Milchsäure wird vom Eisen, Arsen und Blei nach den weiter unten angegebenen Methoden befreit und kommt als technische Milchsäure in Stärken von $43^1/_2$, 50 und 80 *Gew.-%* in den Handel; sie stellt eine mehr oder weniger braun gefärbte, normalerweise nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar. Es gibt auch eine extrahelle Qualität, welche goldgelbe bis hellbraune Farbe aufweist. Technische Milchsäure findet Verwendung in der Gerberei (Bd. V, 630), Färberei (Bd. V, 35) und in der Textilindustrie. In letzterer vorwiegend zum Griffigmachen von Baumwolle, Seide und Kunstseide. (*E. Kownatzki* †).

Außer der technischen Milchsäure kommt noch der reinen Milchsäure größere wirtschaftliche Bedeutung zu. Sie wird als technisch reine Milchsäure für Genußzwecke – sog. Genußmilchsäure – und als chemisch reine Milchsäure oder Pharmakopoe-Milchsäure dargestellt. Die Genußmilchsäure befindet sich heute als 50- und 80 *Gew.-%*ige Säure im Handel; früher wurde von den deutschen Milchsäurefabriken auch noch eine technisch reine 60%ige Säure geliefert.

Technisch reine Milchsäure. Für die technische Darstellung der reinen Milchsäure kommen die gleichen Rohstoffe in Frage, die bereits bei Gewinnung der technischen Milchsäure behandelt wurden. Das nach diesem Verfahren als Zwischenprodukt erhaltene milchsaure Calcium muß jedoch vor seiner Zerlegung mit Schwefelsäure besonders gereinigt werden. Bei normal verlaufenden Gärungen, wie sie heute in gut geleiteten Betrieben die Regel sind, genügt hierzu schon ein einfaches Auskrystallisierenlassen der mit gelöschtem Kalk alkalisch gestellten, filtrierten Gärlaugen. Diese Krystallisation erfolgt in großen schmiedeeisernen zylindrischen Gefäßen, die mit kräftigen Eisenrührern sowie mit Kühl- und Heizschlangen ausgerüstet sind. Unter Rühren und Kühlen scheidet sich hier aus der filtrierten Gärlauge das milchsaure Calcium als ein Brei feiner Krystalle aus, der mit Hilfe von Filterpressen von der Mutterlauge befreit wird. Die noch anhaftende Mutterlauge wird möglichst

sorgfältig durch kräftiges Ausblasen mit Druckluft, gegebenenfalls auch mittelst hydraulischer Pressen entfernt, da wegen der Leichtlöslichkeit des Calciumlactats sich ein Auswaschen der Filterkuchen verbietet. Die Mutterlauge, welche außer den Resten des Calciumlactats auch noch die Calciumsalze der bei der Gärung in geringen Mengen mit entstandenen flüchtigen Fettsäuren enthält, kehrt in den Betrieb zurück und wird in üblicher Weise mit auf technische Milchsäure verarbeitet.

Die aus reinem milchsaurem Calcium bestehenden Preßkuchen werden dann mit wenig Wasser angerührt oder in soviel heißem Wasser gelöst, daß bei der Umsetzung mit 60er Schwefelsäure eine 10—20%ige Milchsäure entsteht. Das bei der Umsetzung gebildete Calciumsulfat wird in Filterpressen abgetrennt und milchsäurefrei gewaschen.

Die mit den Waschlaugen vereinigten Filtrate werden dann in verbleiten Vakuumverdampfern oder besser in Verdampfern mit außenliegenden Heizkörpern (Bd. I, 23, Abb. 41) auf den gewünschten Milchsäuregehalt gebracht. Um Milchsäureverluste beim Eindampfen zu vermeiden, ist zwischen Verdampfer und Vakuumpumpe eine mit Kalk oder Natronlauge beschickte Vorlage eingeschaltet, welche die mit den flüchtigen Fettsäuren etwa übergehenden Milchsäuredämpfe zurückhält.

Nach dem Eindampfen muß die für Genußzwecke bestimmte Säure noch von den Salzen der Schwermetalle — Eisen und Blei —, die teils aus den Rohstoffen, teils aus der Apparatur in geringen Mengen in die Säure gelangt sind, ferner von Arsenspuren aus der Schwefelsäure sowie von färbenden Verunreinigungen befreit werden. Blei und Arsen werden durch Zusatz von Bariumsulfid in Form ihrer Sulfide niedergeschlagen. Das bei dieser Fällung gleichzeitig gebildete Bariumlactat setzt sich mit dem in der Milchsäure gelösten Gips zu Calciumlactat um. Durch entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure muß daher die Milchsäure wieder in Freiheit gesetzt werden. Die Enteisenung geschieht mit Ferrocyankalium; gleichzeitig werden durch Einrühren von Entfärbungskohle die färbenden Verunreinigungen entfernt. Nach dem Filtrieren von den bei dieser Operation erhaltenen feindispersen Niederschlägen wird die klare, fast farblose technisch reine Milchsäure in Emailgefäßen durch Ausblasen mit Druckluft von den gelösten Schwefelwasserstoffspuren geruchlos gemacht und mit reinem Wasser auf die gewünschte Handelsstärke eingestellt. Der Versand erfolgt in Glasballons oder in paraffinierten Holzfässern.

Eigenschaften und Verwendung. Die so gewonnene technisch reine Milchsäure stellt eine nahezu farblose, wasserhelle, in höheren Konzentrationen dickliche Flüssigkeit von nur schwachem Geruch dar, die lediglich geringe Mengen von Gips als Beimengungen enthalten kann und frei von gesundheitsschädlichen Stoffen sein muß. Sie wird, besonders in den letzten Jahren, von der Lebensmittelindustrie in steigendem Maße verbraucht, wo sie wegen ihres milderen, angenehm sauren Geschmackes und ihrer konservierenden Eigenschaften als vollwertiger Ersatz der teureren Weinsäure und Citronensäure für Limonaden, Essenzen, Extrakte, Fruchtsäfte und Sirupe gern verwendet wird. Ferner dient sie in der Obstweinindustrie zum Ansäuern säurearmer Obstweine, die zu ihrer Haltbarkeit eines Säuregrades von etwa 5‰ bedürfen. In heißen Ländern verwendet man sie zum Ansäuern der Traubenmoste, um unerwünschte Nebengärungen zu verhüten. Ebenso dient sie in außerdeutschen Ländern außer zum Unschädlichmachen der Carbonathärte von Brauwasser für die Herstellung heller Biere, auch zur künstlichen Säuerung der Bierwürze. Auch für die Frucht-, Gemüse- und Fischkonservenindustrie hat die Genußmilchsäure neuerdings Bedeutung erlangt. Im Bäckereigewerbe bedient man sich der Milchsäure endlich als eines wertvollen Hilfsmittels für die Teigführung, um das Fadenziehen des Brotes zu vermeiden. So war es während der Notjahre der letzten Kriegsperiode, die einen Kartoffelzusatz zu dem an sich schon minderwertigen Brotmehl erzwangen, z. B. oft erst mit Hilfe von Milchsäure möglich, ein hygienisch einwandfreies Brot zu erhalten.

Als Milchsäure in Teigform, sog. „Milchsäure Z“, ist noch eine Genußmilchsäure für besondere Verwendungszwecke im Handel, die durch Einführen einiger % von milchsaurem Calcium in technisch reine Milchsäure gewonnen wird. Sie stellt eine weiße, teigartige Masse dar und hat neuerdings unter anderm in der Zuckerwaren- und Bonbonindustrie, z. B. bei der Herstellung der sog. Drops, an Stelle der teureren Weinsäure vielfach Eingang gefunden.

Chemisch-reine Milchsäure, Pharmakopöe-Milchsäure. Ihre Darstellung schließt sich eng an die der Genußmilchsäure an. Mit Rücksicht auf den geforderten hohen Reinheitsgrad dieser Säure ist jedoch noch eine weitere Reinigung notwendig zur Entfernung von Dextrinen, Zuckerarten, Glycerin und anderen organischen Beimengungen und den Spuren von Chloriden, Gips und Calciumlactat, die noch in der Genußsäure enthalten sein können. In der Technik erfolgt diese Reinigung durch Extraktion der technisch reinen Säure mit geeigneten Lösungsmitteln, am zweckmäßigsten mit Äther. Die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus krystallisiertem milchsauren Calcium erhaltene technisch reine Säure wird zunächst im Vakuum auf 70% Milchsäuregehalt eingedampft und mit Bariumsulfid, Bariumhydroxyd, Ferrocyankalium und Entfärbungskohle in der beschriebenen Weise behandelt. Die so für die Extraktion vorbereitete Säure enthält einen geringen Überschuß von Calciumlactat aus der Umsetzung von Gips mit Bariumhydroxyd und wird dann in den Extraktionsapparat gefüllt.

Als solcher dient ein emaillierter geschlossener Eisenzylinder, dessen unterer Teil trichterförmig verjüngt und mit Ablaßventil versehen ist. Zur Kontrolle der Säure- und Ätherfüllung sind seitlich Standgläser angebracht. Der schwach gewölbte Deckel besitzt verschiedene Stutzen für die erforderlichen Zu- und Ablaufleitungen für Äther und Milchsäure. Die gesättigte Milchsäure-Ätherlösung verläßt den Extraktionsapparat durch das an der höchsten Stelle des Deckels angebrachte Überlaufrohr. Das Zulaufrohr für die Milchsäure endigt etwas unterhalb des Deckels, während die Ätherzulaufleitung bis zum Boden des Extraktionsapparates geführt ist.

Um den Extraktionsapparat in Betrieb zu setzen, füllt man ihn zunächst ganz mit Äther. Dann läßt man langsam so viel vorgereinigte und entfärbte 70%ige Milchsäure durch den Äther zufließen, daß noch ein genügend hoher Ätherstand im Apparat verbleibt. Wird die Konzentration der zu extrahierenden Milchsäure über 70% hinaus gebracht, so findet keine scharfe Trennung zwischen Äther und wässeriger Milchsäure mehr statt, und infolge der entstehenden gleichmäßigen Mischung der beiden Flüssigkeiten gehen auch die Salze mit in den Äther über. Der mit Milchsäure gesättigte Äther fließt dann durch den Überlauf in die Destillierblase. Um Trübungen durch mitgerissene Salze zurückzuhalten, ist in die Überlaufleitung noch ein besonderes Filter eingebaut. Die Destillierblase aus emailliertem Eisen ist mit Heizmantel und Schaugläsern versehen und wird mit Dampf schwach erwärmt, um ein gleichmäßiges, ruhiges Abtreiben des Äthers zu erzielen. Aus dem weiten Helm der Destillierblase treten die Ätherdämpfe in den unteren Teil eines über dem Extraktionsgefäß befindlichen Röhrenkühlers. Der kondensierte Äther fließt dann durch die Ätherzuleitung in den Extraktor zurück. Ein Teil des Ätherdampfes wird bereits vorher in dem absteigenden Rohr vom Helm zum Röhrenkühler, das mit Kühlmantel versehen ist, kondensiert. Ist die Milchsäure erschöpft, so läßt man sie durch das Bodenventil des Extraktors ab oder füllt frische Säure nach, bis der anfängliche Ätherstand wieder erreicht ist und bis sich genügend Milchsäure in der Destillierblase angesammelt hat. Nach beendeter Extraktion wird der Äther aus der erschöpften, nun stark verdünnten Milchsäure in einer besonderen Destillierblase abgetrieben und die vom Äther befreite, schwache Säure in den Genußsäurebetrieb zurückgebracht.

Die in der ersten Destillierblase befindliche, filtrierte Milchsäure wird nach vollständigem Abtreiben des Äthers dann in einer Emailschale auf etwa 50% Milchsäure (etwa 18 *Bé*) verdünnt und so viel Entfärbungskohle eingerührt, bis die Farbe genügend aufgehellt ist. Man filtriert dann von der Entfärbungskohle und engt im Vakuum auf 24–25° *Bé* ein. Der Vakuumapparat besteht zweckmäßig aus emailliertem Eisen, um Verunreinigung der Milchsäure zu vermeiden. Das Entfärben und Filtrieren ist nötigenfalls mehrfach zu wiederholen, bis eine völlig klare, fast farblose Säure erhalten wird, die man auf 90 *Gew.-%* Gesamtmilchsäure einstellt und auf Glasballons abfüllt. Alle diese Operationen werden in emaillierten Gefäßen vorgenommen; als Leitungen dienen zweckmäßig Glasrohre. Das Ausäthern selbst kann auch in kupfernen Gefäßen ausgeführt werden, da Milchsäure bei Ausschluß von Luft Kupfer nicht angreift.

Eigenschaften und Verwendung. Die Pharmakopöe-Milchsäure ist eine wasserhelle, geruchlose oder nahezu geruchlose, beim Erwärmen meist ganz schwach nach Acetaldehyd riechende, etwas dickliche hygroskopische Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol oder Äther in jedem Verhältnis löslich ist und eine Dichte von etwa 1,21 besitzt. Der Gesamtgehalt an Milchsäure beträgt 90 *Gew.-%*, wovon bis etwa 18% als Milchsäureanhydrid vorhanden sein können.

Nach der Vorschrift des *D. A. B.* soll die qualitative Prüfung höchstens Spuren von Zucker, Dextrin und Glycerin ergeben, Chloride, SO_4-Ionen, Schwermetalle und Erdalkalien sowie Weinsäure dürfen qualitativ nicht nachweisbar sein, beim Glühen darf 1 *g* Pharmakopöesäure höchstens 0,001 *g* Rückstand hinterlassen. Der Gehalt an freier Milchsäure wird titrimetrisch mittels n-Lauge mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Zur Bestimmung des Milchsäureanhydrids kocht man dann mit überschüssigem Alkali und titriert mit Säure zurück (vgl. auch technische Milchsäureanalyse, KLAPPROTH, *Chem.-Ztg.* **1911**, 1026; BESSON, *Kollegium* **1910**, 73; *Chem.-Ztg.* **1911**, 26, 1210).

Die Pharmakopöesäure dient für therapeutische Zwecke sowie zur Darstellung chemisch reiner Milchsäureverbindungen.

Chemisch reine, wasserfreie Milchsäure ist wegen der großen Neigung der *konz.* Milchsäure, Anhydride zu bilden, außerordentlich schwierig darzustellen. Man erhält sie bei rascher Destillation im Vakuum als krystallinische, stark hygroskopische Masse, s. o. S. 583.

Andere Darstellungsmethoden der reinen, farb- und geruchlosen Milchsäure, denen heute zum Teil nur noch eine beschränkte, präparative Bedeutung zukommt, gehen von dem gut krystallisierenden Zinklactat aus, das sich von den leicht loslichen und zum Teil zerfließlichen Zinksalzen der Fettsäuren, die bei der Milchsäuregärung als Nebenprodukte auftreten können, durch seine auffallende Schwerlöslichkeit im kalten Wasser unterscheidet und daher leicht rein zu erhalten ist. Das Zinklactat kann entweder durch Neutralisieren der technischen Milchsäure mit Zinkcarbonat oder durch direktes Umsetzen der rohen Calciumlactatlauge mit Zinksulfat erhalten und nötigenfalls durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Das Zinklactat wird dann in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt und liefert so eine verdünnte farblose, reine Milchsäure. Diese Umsetzung erfordert aber einen sehr großen Überschuß an Schwefelwasserstoff und ist deshalb für technische Zwecke zu teuer. Vorteilhafter wird das Zinklactat mit Schwefelbarium umgesetzt und die vom Zinksulfid abfiltrierte Bariumlactatlösung mit Schwefelsäure zerlegt.

Nach dem *D. R. P.* 402 785 (J. SCHATZKES) gelingt es, die rohe Milchsäure über das in der Kälte ebenfalls ziemlich schwer lösliche Magnesiumlactat zu reinigen (lösl. 1 :28; buttersaures *Mg* ist in Wasser zerfließlich). Das reine Magnesiumlactat wird dann mit Schwefelsäure zerlegt und die freie Milchsäure ausgeäthert. Für die Darstellung von Pharmakopöesäure ist es jedoch nach dieser Arbeitsweise schwierig, das Übergehen von SO_4-Ionen in den Äther zu vermeiden. Diese Schwierigkeit umgeht das *D. R. P.* 444 956 (C. H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim), nach welchem die rohe Gärlauge des Milchsäurebetriebes mit dem sehr billigen Nebenprodukt der Kaliindustrie, Kieserit, zu Magnesiumlactat umgesetzt wird. Das Magnesiumlactat wird dann mit Kalkmilch behandelt, wobei gleichzeitig Verunreinigungen, wie färbende Substanzen und Geruchstoffe vom gefällten Magnesiumoxyd absorbiert werden, und die entstandene Calciumlactatlösung in üblicher Weise auf reine Milchsäure aufgearbeitet. Da die Magnesiumsalze der flüchtigen Fettsäuren, insbesondere der Buttersäure, zerfließlich sind, eignet sich das Verfahren vorzüglich zur Darstellung reiner Milchsäure aus schlecht verlaufenen, infizierten Gärungen. Die gefällten Magnesiumoxyde können, nach entsprechender Absättigung mit Schwefelsäure, für neue Ansätze verwandt werden.

Flörsheim ließ sich in den *D. R. P.* 221 786 und 224 664 die Reinigung der Milchsäure durch Destillation der bei 40—80° entwässerten technischen Milchsäure mittels eines erhitzten Luftstroms bei 120—130° schützen. Nach diesem Verfahren dürften sich aber merkliche Verluste durch Bildung von Milchsäureanhydriden kaum vermeiden lassen.

Auch beim Verfahren des *A. P.* 1 594 843 (*Du Pont*), nach welchem 30—40%ige technische Milchsäure im Vakuum in dünner Schicht bei 250—315° destilliert werden soll, erscheint eine stärkere Anhydridbildung nicht ausgeschlossen. Ebenso würden die flüchtigen Fettsäuren mit in das Destillat gehen.

Das *D. R. P.* 294 726 (M. LANDAU) beruht auf Ausfällung der dextrinartigen Verunreinigungen mit Alkohol, aus mit aktiver Kohle entfärbter und im Vakuum auf 90—95% eingedampfter technischer Milchsäure. Aus der alkoholischen Lösung wird Alkohol zurückgewonnen. Fur die Darstellung von Pharmakopöesäure ist zweifellos aber die Extraktion mit Äther vorzuziehen.

Eine bemerkenswerte Verbesserung des bisherigen Ätherextraktionsverfahrens bringt das von H. UMBER aufgefundene Verfahren des *D. R. P.* 446 865 (JOH. A. WÜLFING), nach welchem rohe Milchsäure mit indifferenten Substanzen, wie Kieselgur, aktiver Kohle u. s. w., gemischt und das so erhaltene lockere Pulver in einem gewöhnlichen Extraktionsapparat extrahiert wird.

Im *E. P.* 280 969 beschreibt W. KLAPPROTH ein Verfahren zur Reinigung von Milchsäure durch Ausäthern einer 80%igen Milchsäure unter Zusatz von *konz.* Schwefelsäure und calciniertem Natriumsulfat. Die ätherische Lösung wird dann mit der *konz.* Lösung eines sauren milchsauren Salzes neutral gewaschen. Zucker, Dextrine und Farbstoffe sollen nach diesem Verfahren nicht in den Äther gehen. Nach den Erfahrungen der Praxis erscheint es jedoch fraglich, ob beim Ausäthern in Gegenwart von Bisulfat sich auch eine den Anforderungen des Arzneibuches entsprechende SO_4-ionenfreie Milchsäure erhalten läßt.

Milchsäureanhydride, Lactylmilchsäure. Milchsäure spaltet beim Entwässern, besonders in der Wärme, leicht Wasser ab unter Bildung von Anhydriden, die beim Kochen mit Wasser oder rascher mit Alkalien wieder zu Milchsäure bzw. Lactaten hydrolysiert werden. So entsteht bei längerem Erhitzen auf 90° hauptsächlich Monolactylmilchsäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ als gelbliche, amorphe Masse. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen bilden sich unter weiterer Wasserabspaltung Polylactylmilchsäuren.

Lactid. $C_6H_8O_4 = O\left\langle\begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CO \\ CO \cdot CH(CH_3) \end{matrix}\right\rangle O$, farblose Tafeln, *Schmelzp.* 125°, *Kp* 255°, Kp_{12} 138°, entsteht beim Erhitzen von wasserfreier Milchsäure unter vermindertem Druck auf 180—250° (vgl. NEF, *A.* **403**, 204 [1914]). Läßt sich aus Chloroform umkrystallisieren. Darstellung nach dem

D. R. P. 267 826 (BYK) durch Destillation von Milchsäureanhydrid bei 200–220° in Gegenwart von Metalloxyden, z. B. *ZnO*.

Untersuchung. Bei Abwesenheit von Mineralsäuren wird Milchsäure durch Titration bei gewöhnlicher Temperatur mit Lauge gegen Phenolphthalein bestimmt. Zur Bestimmung des Milchsäureanhydrides wird nach beendeter Titration mit Lauge erhitzt und der unverbrauchte Teil zurücktitriert (*Chem.-Ztg.* 35, 26, 1026 [1911]).

Milchsäureester. Milchsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Eine farblose, angenehm esterartig riechende Flüssigkeit vom *Kp* 154,5°, *D* 1,054, die bei längerem Kochen mit Wasser verseift wird, löslich in Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis. Entsteht beim Erhitzen von entwässerter Milchsäure mit überschüssigem Alkohol unter Druck. Bessere Ausbeute erhält man beim Kochen von im Vakuum entwässerter Milchsäure oder deren Anhydriden mit überschüssigem Alkohol, der einige Prozente Chlorwasserstoff enthält, unter Rückfluß (*D. R. P.* 278 487, BYK). Andere technische Darstellungsverfahren gehen von entwässertem Calciumlactat aus, das mit überschüssigem Alkohol und überschüssiger *konz.* Schwefelsäure erwärmt wird (CHEM. FABRIK GÜSTROW, *D. R. P.* 171 835). *Schering*, *E. P.* 256 587 [1926], arbeitet zuerst unter Kühlung und erwärmt dann auf 40–50°. Nach der Veresterung wird mit Kalk neutralisiert, vom Gips abfiltriert und das Alkohol-Ester-Gemisch fraktioniert. Nach dem *A. P.* 1 695 444 der COMMERCIAL SOLVENTS CORP. wird Milchsäureäthylester durch Erhitzen von 75%iger Milchsäure und Alkohol mit Benzol in Gegenwart wasserbindender Mittel, wie z. B. entwässertem Aluminiumsulfat gewonnen.

Milchsäureäthylester, auch als Solactol im Handel, ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Nitrocellulose und Acetylcellulose. Die Viscosität seiner Celluloseesterlösungen ist größer als die aus Amylacetat bei gleicher Konzentration. Zusätze von Milchsäureäthylester zu Lösungen von Nitrocellulose in üblichen Lösungsmitteln, wie Butylacetat, Amylacetat u. dgl., lassen ein weitgehendes Verdünnen dieser Lösungen mit billigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol u. s. w. zu. Außer für die Darstellung der Celluloseesterlacke, für die ebenfalls auch der Milchsäuremethylester, *Kp* 145° verwendet wird, dient Äthyllactat in der Zeugdruckerei als Lösungsmittel für Nigrosin, ndulin u. s. w.

Milchsäurebutylester, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$. Im Handel als 98–100%iger Ester von der Dichte D_{20} 0,974 und vom *Kp* 170–195°. Wasserhelle, farblose, in Wasser spurenweise lösliche Flüssigkeit von schwachem esterartigen Geruch, neuerdings als vorzügliches, nur wenig flüchtiges Lösungsmittel für Nitrocellulose, Fette, Öle und Harze in der Celluloselackindustrie viel benutzt, besonders auch wegen seiner hervorragenden Verschnittfähigkeit mit Benzin.

Milchsäureisoamylester, $CH_3 \cdot CH(OH)CO_2 \cdot C_5H_{11}$, farblose, schwach fuselartig riechende Flüssigkeit, Kp_{17} 87–92°, unlöslich in Wasser, zeigt ähnliche Eigenschaften und ist ebenfalls ein ausgezeichnetes Löse- und Weichmachungsmittel für Celluloseester. Er läßt sich durch Erhitzen von *konz.* Milchsäure oder deren Anhydriden mit überschüssigem Amylalkohol unter Rückfluß gewinnen.

Milchsaure Salze, Lactate. Die *Alkalisalze* der Milchsäure bilden in Wasser und in Alkohol lösliche, stark hygroskopische Massen. Ihre neutralen wässerigen Lösungen erlangten während des Weltkrieges große Bedeutung als Glycerinersatz. Das Kaliumlactat, $KC_3H_5O_3$, in Lösung als Perkaglycerin bekannt, wird durch Neutralisieren von Milchsäure mit Pottasche oder Kalilauge erhalten. In ähnlicher Weise wird durch Umsetzen mit Soda Natriumlactat, $NaC_3H_5O_3$, gewonnen, dessen Lösung als Perglycerin Verwendung fand (vgl. *D. R. P.* 303 991, CHEM. FABR. VORM. GOLDENBERG, GÉROMONT & CIE.; NEUBERG und E. REINFURTH, *B.* 53, 1783–91 [1920], daselbst auch ausführliche Literaturangaben, sowie besonders Bd. V, 822).

Die für diese Glycerinersatzmittel verwendete Milchsäure soll keine Beimengungen organischer Art, wie Dextrine und Zuckerarten, enthalten, die bei Verwendung des Perkaglycerins für Heizbäder zu kohligen Abscheidungen und Krusten Anlaß geben könnten. Zur Entfernung dieser Bestandteile wurde technische Milchsäure daher ausgeäthert.

Reine konzentrierte Lösungen der Alkalilactate, z. B. eine 80%ige Kaliumlactatlösung oder eine 90%ige Natriumlactatlösung, erstarren bei längerem Stehen in der

Kälte zu festen Krystallmassen. Es ist jedoch nicht gelungen, Alkalilactate mit konstantem Krystallwassergehalt zu isolieren.

Als weitere, für die Textilindustrie als Hilfsbeizen bei Chromierfarbstoffen wichtige Handelsprodukte sind noch die sauren Alkalilactate zu erwähnen. Das saure milchsaure Kalium, Kaliumbilactat, Lactolin von C. H. BOEHRINGER SOHN, wird als braunlichgelbe, dicke Flüssigkeit mit einem Gehalt von 50 *Gew.-%* geliefert und ist als eine Mischung von Kaliumlactat und freier Milchsäure aufzufassen. Die entsprechenden sauren Natrium- und Ammoniumsalze kommen als Lactolin A und Lactolin B von der gleichen Firma in den Handel. Natriumlactat dient auch als Sedativum und unschädliches mildes Schlafmittel.

Aluminiumlactat, $Al(C_3H_5O_3)_3$, weiße, neutrale oder ganz schwach saure Krystallmasse, in Wasser ohne Hydrolyse löslich. Kommt als Lacalut (C. H. BOEHRINGER SOHN) sowie als Lactinium (BYK-GULDENWERKE) als Ersatz für essigsaure Tonerde, die nur als Lösung beständig und daher unbequem aufzubewahren und zu versenden ist, in den Handel. Reines Aluminiumlactat für therapeutische Zwecke wird technisch dargestellt durch Neutralisieren von Genußmilchsäure mit frisch gefälltem Tonerdehydrat in der Wärme und Entfernung des Eisengehalts mit Ferrocyankalium. Die filtrierte Aluminiumlactatlösung wird im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in emaillierten Schalen unter Rühren zur Krystallisation gebracht. Die abgeschleuderten Krystalle werden dann im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet. Für technische Produkte kann technische Gärlauge direkt mit Aluminiumsulfat umgesetzt werden. Auch hier wird Eisen mit Blutlaugensalz und der beim Eindampfen sich ausscheidende Gips durch Filtration entfernt. Krystallisieren und Trocknen erfolgen ebenfalls in der beschriebenen Weise. Anwendung für therapeutische Zwecke (Alucetol, GEHE; Bololactin, BYK) und als Beize in der Textilindustrie (Wasserdichtmachen von Geweben).

Antimonlactate. Doppelsalze bzw. Gemische des Antimonyllactats mit Alkali- und Erdalkalilactaten Ein Antimonylnatriumlactat von der Formel $SbO(C_3H_5O_3)$, $2\,NaC_3H_5O_3$ mit etwa 32% Sb_2O_3 wird nach dem *D. R. P.* 98939 (C. H. BOEHRINGER SOHN) durch Lösen von Antimonoxyd, zweckmäßig in frisch gefälltem Zustande, in einem Gemisch aus 2 *Mol.* Milchsäure und 4 *Mol.* Natriumlactat und nachheriges Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten. Es wird beim Lösen in Wasser sofort hydrolysiert unter Abscheidung von Antimonoxyd. Auf Zusatz von Lactaten der Alkalien oder Erdmetalle geht das ausgeschiedene Antimonoxyd wieder in Lösung. Auch ein mechanisches Gemisch aus Antimonnatriumlactat und Antimoncalciumlactat ist ohne weiteres klar wasserlöslich und technisch verwendbar.

Große technische Bedeutung besitzen die Antimonylcalciumlactate, von denen ein Natriumcalciumantimonyllactat mit etwa 15% Sb_2O_3 als Antimonin zuerst von C. H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim, als weiße, krystallinische, hygroskopische Masse in den Handel gebracht wurde. Es wird technisch durch Lösen von frisch gefälltem Antimonoxyd bzw. Natriumantimonit (erhalten durch Lösen von käuflichem Antimonoxyd in heißer Natronlauge) in Milchsäure und Abstumpfen des Säureüberschusses mit Kreide dargestellt oder auch durch direktes Lösen in einer Lösung von saurem milchsaurem Calcium (vgl. *D. R. P.* 98939). Nach dem Eindampfen im Vakuum läßt man unter Rühren erkalten und trocknet kurz.

Auch nach dem Verfahren der A. G. DER REVALER CHEM. FABRIK RICHARD MAYER (*D. R. P.* 136135 und 148069), nach welchem eine Suspension von fein verteiltem metallischen Antimon in Milchsäure bei Gegenwart von Natrium- und Calciumlactat mit einem Luftstrom behandelt wird, soll ein Produkt mit 14% Sb_2O_3, 3% Na_2O und 7% CaO erhalten werden. KOWNATZKI führte die Umsetzung von Calciumlactat mit Antimonnatriumfluorid (Doppelantimonfluorid) ein, das sich noch glatter umsetzt als das Antimonsulfat nach dem Verfahren von HEYDEN

(*D. R. P.* 184 202). SCHUSTER und WILHELMY A. G. ließ sich die Umsetzung von Antimonfluorid mit Calciumlactatlösungen in Gegenwart von Gips schützen (*D. R. P.* 216 158 und 217 806). Nach einem anderen von KOWNATZKI aufgefundenen technischen Verfahren wird käufliches Antimonoxyd in geschmolzenes Bariumhydroxyd eingetragen und durch Erwärmen auf 100° in Bariumantimonit übergeführt. Das entstandene Bariumantimonit löst sich leicht in *konz.* Milchsäure zu flüssig bleibendem Bariumantimonyllactat und setzt sich mit Gips bei 60° glatt unter Abscheidung von Bariumsulfat in fest werdendes Calciumantimonyllactat um.

Die Antimonlactate haben als Ersatzmittel des teuren Brechweinsteins in der Druckerei und Färberei in Verbindung mit Tannin eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung gewonnen, da sie gegenüber dem Brechweinstein eine viel bessere Ausnutzung des Antimons (bis zu 90%) gestatten.

DÜRING u. a. (*Farb. Ztg.* **1900**, 319) stellen fest, daß Antimonin mit 15% Sb_2O_3 annähernd den gleichen Beizwert hat wie Brechweinstein. Weitere Literatur: B. MORITZ, *Chem.-Ztg.* **26**, 401 [1902]; *Ztschr. angew. Chem.* **17** 1143 [1904]; derselbe und C. SCHNEIDER, *Ztschr. physikal. Chem.* **41**, 129 [1901]; *Ztschr. angew. Chem.* **16**, 34 [1903]; JORDIS, ebenda **15**, 906 [1902]; **17**, 330 [1904], ferner *Chem.-Ztg.* **39**, 525 [1915].

Calciumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5 H_2O$. Zu Büscheln oder Rosetten gruppierte feine Nadeln oder weiße Krusten, luftbeständig, löslich in 95 Tl. kaltem und in jedem Verhältnis in kochendem Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol. Es wird bei 105° wasserfrei. Zwischenprodukt bei der Milchsäurefabrikation. Hingewiesen sei auch auf das *E. P.* 290 464 [1927] der *I. G.*, wonach Calciumlactat aus den Verdampfungsrückständen vergorener Kartoffelmaischen durch Extraktion mit Methylalkohol gewonnen werden soll.

Für therapeutische Zwecke geht man im großen von der technisch reinen Milchsäure für Genußzwecke aus, die auf 10–20% verdünnt und mit Kreide neutralisiert wird. Spuren von Eisensalzen werden mit Ferrocyankalium ausgefällt. Die filtrierte Lösung läßt man in flachen Kästen oder Schalen auskrystallisieren. Nach dem Erstarren wird die Krystallmasse ausgestochen und bei 60° im Luftstrom getrocknet. Für geringere Reinheitsansprüche genügt auch ein Umkrystallisieren der bei der Darstellung der Genußsäure erhaltenen Preßkuchen aus milchsaurem Calcium und nachfolgendes Entfärben und Enteisenen mit Entfärbungskohle und Ferrocyankalium.

Noch besser krystallisiert das saure Calciumlactat, $Ca(C_3H_5O_3)_2 \cdot C_3H_6O_3 + H_2O$, das zeitweilig auch als Weinsteinersatz diente und von BYK (*D. R. P.* 466 301) zum Entfernen von Rostflecken aus Geweben empfohlen wird. Es wird als völlig luftbeständige nicht hygroskopische Masse erhalten durch Auflösen der berechneten Menge Calciumlactat in Milchsäure und Erkaltenlassen unter Rühren. Nach dem *D. R. P.* 414 171 (JOH. A. WÜLFING) wird 1 *Mol.* fein gemahlenes Calciumlactat mit bis zu 2 *Mol.* hochkonzentrierter Milchsäure trocken gemischt und bei gelinder Wärme getrocknet (vgl. auch *D. R. P.* 271 643, BYK).

Milchsaures Calcium findet therapeutische Verwendung bei Rachitis, Skrofulose u. s. w. in mehrmaligen täglichen Gaben von 0,2–0,5 *g*, häufig auch als sog. Sirupus lactophosphoricus, in dem neben Calciumlactat noch Calciumphosphat enthalten ist. Der oft unangenehm empfundene bittere Geschmack des Calciumlactats ist in manchen Doppelsalzen wesentlich gemildert. So z. B. in dem Kalzan, einem Doppelsalz aus Calcium- und Natriumlactat (s. Bd. VI, 419, *D. R. P.* 297 761, JOH. A. WÜLFING; *D. R. P.* 467 937, E. RUPPIN).

Eisenlactate. *a)* Eisenoxydullactat, Ferrolactat, $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3 H_2O$, schwach grünliche Nadeln oder grünlich-weiße Krystallkrusten, von süß-metallisch-herbem Geschmack, trocken luftbeständig; in feuchter Luft scheidet sich unter Bräunung unlösliches basisches Lactat ab. Löslich in 40 Tl. kaltem und 12 Tl. siedendem Wasser. Technisch durch Auflösen von Eisenabfällen in Milchsäure unter Erwärmen dargestellt. Nach beendeter Neutralisation wird vom Ungelösten abfiltriert und unter Rühren und Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Die hellgrünen Nadeln des Ferrolactats werden dann abgeschleudert, erforderlichenfalls gewaschen und bei gelinder Wärme im Vakuum getrocknet. Um Bräunung zu verhüten, feuchtet man zweckmäßig die Krystallschicht vor dem Trocknen oberflächlich schwach mit Milchsäure an. Auch durch Umsetzen der Garlaugen mit Eisenvitriol und Umkrystallisieren läßt sich Ferrolactat rein erhalten. Das Salz besitzt stark reduzierende Eigenschaften, ähnlich dem Ferrooxalat. Therapeutisch als leicht resorbierbares mildes Eisenpräparat angewandt, technisch unter anderm in der Tintenfabrikation und als Beize in der Färberei.

b) Milchsaures Eisenoxyd, Ferrilactat, $Fe(C_3H_5O_3)_3 + x\,H_2O$, bildet einen unkrystallisierbaren, dunkelbraunen Sirup von eigentümlich zusammenziehendem, stark süßem Geschmack. Durch vorsichtiges Einengen im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur erhält man eine zähe dunkelbraune Masse, die beim Erkalten zu einem dunkelbraunen, stark hygroskopischen Pech erstarrt. Im Handel auch in braunen, durchscheinenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Lamellen. Technische Darstellung zweckmäßig durch Umsetzen der technischen Calciumlactatlauge mit Ferrisulfat, für pharmazeutische Zwecke auch durch Lösen von gefälltem Ferrihydroxyd (z. B. aus Eisenchloridlösung) in *konz.* Milchsäure, Eindampfen bei 40–60° und Trocknen in dünner Schicht auf Glas- oder Porzellanplatten. Dient technisch an Stelle von holzessigsaurem Eisenoxyd oder salpetersaurem Eisen als Beizmittel in der Textilindustrie, als Gerbmittel für Eisengerbungen (Literatur: GRASSER, „Über Eisengerbung". *Gerber* 1920), für Gasreinigung (vgl. *D. R. P.* 181 063, GEWERKSCHAFT MESSEL) und andere Zwecke. In der Therapie ähnlich dem Ferrolactat angewandt.

Beim Erhitzen der *konz* Ferrilactatlösungen auf Temperaturen über 60° scheidet sich eine sehr schwer lösliche, hellgrüne komplexe Verbindung unter Abspaltung von Milchsäure aus, vermutlich Dilactatoferrisäure von der Formel $[Fe(C_3H_5O_3)_2]H$.

Die Dilactatoferrisäure bildet mit Alkalien Salze, von denen sich besonders das Natriumsalz durch seine auffallende Schwerlöslichkeit und Beständigkeit auszeichnet. Es wurde von K. A. HOFMANN (*B.* 53, 2224; *D. R. P.* 335 475) beim Eindampfen von mit Soda annähernd neutralisierter Ferrichloridlösung und Milchsäure auf dem Wasserbade erhalten als geschmackloses, neutrales, blaßgrünes Krystallpulver von der Formel $[Fe(C_3H_5O_3)_2]Na + 2\,H_2O$, das in Wasser bei 20° kaum löslich ist, sich beim Kochen in Wasser unter allmählicher Hydrolyse löst und von verdünnten Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam zersetzt wird. Es wurde wegen dieser Eigenschaft auch zur quantitativen Bestimmung von Milchsäure empfohlen.

Magnesiumlactat, $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O$, weiße Nadeln, löslich in 6–7 Tl. Wasser von 100° und in 28 Tl. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, unlöslich in Alkohol, luftbeständig. Erhalten durch Auflösen von Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat in Milchsäure oder durch Umsetzen von technischen Calciumlactatlaugen mit Magnesiumsulfat, zweckmäßig mit Kieserit (vgl. *D. R. P.* 444 956, C. H. BOEHRINGER SOHN). Eignet sich vorzüglich zur Reinigung technischer Milchsäure aus Gärlaugen, die mit Fremdbakterien, z. B. Butter- und Essigsäurebakterien, infiziert wurden. Reines Magnesiumlactat dient als mildes Abführmittel.

Silberlactat, $AgC_3H_5O_3 + H_2O$. Farblose, an der Luft sich bräunende Nadeln, löslich in 15 Tl. Wasser. Dargestellt durch Lösung von Silbercarbonat in Milchsäure und Eindampfen bis zur Krystallisation. Wegen der Lichtempfindlichkeit müssen alle diese Operationen im Dunkelzimmer vorgenommen werden. In Tabletten mit 0,2 *g* Silberlactat als Actol (*Heyden*) im Handel. Sehr wirksames Antisepticum.

Strontiumlactat, $Sr(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$. Weißes, krystallinisches, luftbeständiges Pulver von bitterlich salzigem Geschmack, löslich in 4 Tl. kaltem und 0,5 Tl. kochendem Wasser. Erhalten durch Abstumpfen von Milchsäure mit Strontiumoxyd oder -carbonat. Es wird in Gaben von 8–10 *g* täglich bei Nierenerkrankungen angewandt, da es den Eiweißgehalt des Harns wesentlich herabzusetzen vermag, ohne Diurese zu erzeugen.

Titansäurelactate kommen als hygroskopische Doppelsalze in den Handel und dienen unter der Bezeichnung Corichrom als Beize in der Lederfärberei (vgl. C. DREHER, *Farben Ztg.* **13**, 293 [1902]). Dargestellt durch Lösen von frisch gefällter Titansäure in Milchsäure bei Gegenwart von Lactaten (*D. R. P.* 149 577, C. DREHER).

Wismutlactat, weißes, im Wasser schwer lösliches Pulver. Dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Wismuthydroxyd in reiner Milchsäure und Eindampfen. Anwendung in der Wundbehandlung und bei Erkrankungen des Magendarmkanals (vgl. auch *D. R. P.* 469 516, BYK).

Zinnoxydullactat, $Sn(C_3H_5O_3)_2$, wird als *konz.* Lösung von 26° *Bé* von C. H. BOEHRINGER SOHN in den Handel gebracht. Dargestellt durch Auflösung von Zinnoxydul, das durch Fällung von Zinnchlorür mit Soda oder Ammoniak erhalten wird, in Milchsäure. Es dient als Beize und als Beschwerungsmittel in der Textilindustrie.

Zinklactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3\,H_2O$, krystallisiert in rhombischen Säulen, die bei 110° das Krystallwasser verlieren, löslich in 6 Tl. kochendem Wasser und in 56 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, unlöslich in Alkohol. Darstellung durch Neutralisieren von Milchsäure mit Zinkcarbonat oder durch Umsetzen von Calciumlactatlösungen mit Zinksulfat. Kann wie das Magnesiumlactat zur Reinigung von Milchsäure dienen, ist aber für diesen Zweck wirtschaftlich dem Magnesiumverfahren, das sich weit billigerer Rohstoffe bedient, unterlegen. Durch Umkrystallisieren wird es für therapeutische Zwecke rein erhalten. Dient innerlich bei Epilepsie, äußerlich zu Augenwässern, adstringierenden Einspritzungen und Waschungen.

Wirtschaftliches. Die eigentliche Industrie der Milchsäure wurde von ALBERT BOEHRINGER, dem Gründer der Firma C. H. BOEHRINGER SOHN, geschaffen, der sich auch um die Verwendung der Säure und ihrer Salze in der Färberei, Gerberei u. s. w. große Verdienste erworben hat. Über die wirtschaftliche Bedeutung der deutschen Milchsäureindustrie geben die Ausfuhrziffern der letzten 5 Jahre einige Anhaltspunkte. Die Zahlen beziehen sich indessen lediglich auf die Gesamtausfuhr an Milchsäure und Milchsäureverbindungen ohne Rücksicht auf Prozentgehalt und chemische Zusammensetzung.

Ausfuhrjahr	Einheitswert RM für 1 *dz*	Menge in *dz*	Wert in 1000 RM
1925	96,35	16 809	1648
1926	100,48	22 214	2232
1927	96,35	21 930	2113
1928	121,–	21 745	2625
1929	129,–	22 749	2932

Menge und Wert des Milchsäureexportes im Jahre 1929 nach den Hauptabsatzländern gibt nebenstehende Tabelle an:

Export im Jahre 1929 nach	Einheitswert RM. für 1 dz	Menge in dz	Wert in 1000 RM.
Belgien u. Luxemburg	86,02	1802	155
Großbritannien . . .	75,99	2974	226
Niederlande	97,98	933	116
Österreich	108,–	1360	147
Polen	120,–	1436	147
Schweiz	115,–	1227	141
Tschechoslowakei . .	111,–	1525	169
Japan	195,–	1378	268
Vereinigte Staaten von Nordamerika .	220,–	2465	545

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, kommen für die Ausfuhr nach Übersee (Japan und Amerika) hauptsächlich hochwertige, veredelte Milchsäureprodukte (Pharmakopöesäure u. dgl.) in Frage, während nach den übrigen Ländern die Einfuhr an technischen Milchsäureprodukten für Leder- und Textilindustrie überwiegt. Nach Amerika wurden 1928 etwa 130 *t* Milchsäure eingeführt, der Gesamtverbrauch dürfte daselbst 1926 etwa 2000 *t* betragen haben, wovon die Lederindustrie etwa 90% aufnahm (*Chem. Ind.* **1926**, 840).

Literatur: Bakteriologie der Milchsäurefabrikation in HENNEBERG, Gärungsbakteriologisches Praktikum und Pilzkunde. Berlin 1909. – HOFFMANN, Herstellung von Gärungsessig, Milchsäure u. s. w. Halle 1915. – G. MEZZADROLI, Sui batteri saccaro-invertenti e sulla loro applicazione industriale per la preparazione degli acidi grassi. *Giorn. Chim. ind. appl.* **1925**, 563–568 Derselbe, Sull' impiego dei batteri saccaro-invertenti nella fabbricazione dell'acido lattico e della mannite. *Giorn. Chim. ind. appl.* **1926**, 575. – E. MOLINARI, Trattato di Chimica Generale ed Applicata all'Industria. Vol. II, 1. Tl., 570 ff. Mailand 1927. – A. WAGNER, Die Herstellung von Essigsäure, Milchsäure u. s. w. Wien und Leipzig 1926. – Über die technische Verwendung der Milchsäure s. die Broschüren von C. H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim.

Alb. Sander.

Milchzucker, Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Galaktosido-β-4-glucose,

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot CH —— O — CH \cdot (CH \cdot OH)_2 \cdot CH \cdot OH$$
$$\lfloor__ O __\rfloor \quad HO \cdot CH_2 \cdot CH —— O ——\rfloor$$

ist ein durch Kupplung von Glucose und Galaktose entstandenes Disaccharid, zuerst von BARTOLETTI 1615 beschrieben.

Vorkommen. Milchzucker findet sich, u. zw. als einziger Zucker, in der Milch der Säugetiere und des Menschen (s. Milch, Bd. VII, 554). Wahrscheinlich wird er in der Milchdrüse aus der ihr durch das Blut zugeschickten d-Glucose gebildet. Im Pflanzenreich ist Milchzucker bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Eigenschaften. Milchzucker krystallisiert aus wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur mit 1 *Mol.* H_2O in großen, weißen, harten Krystallen, löslich in 6 Tl. kaltem und etwa $2^1/_2$ Tl. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform, die bei 125° ihr Krystallwasser abgeben und bei etwa 200° nach vorangegangener Zersetzung schmelzen. Er existiert in α- und β-Form (VERSCHUUR, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **47**, 423 [1928]). Auf der Existenz dieser beiden Modifikationen beruht die Mutarotation der Verbindung. Die frisch bereitete Lösung des wasserhaltigen Präparats zeigt ein Drehungsvermögen von +85–90°, das allmählich bis zu dem Endwert $[\alpha]_D^{20} = 55,3^0$ (auf wasserfreien Zucker berechnet) sinkt. Ebenso verhält sich die wasserfreie α-Form. Die wasserfreie β-Form zeigt dagegen in frischer Lösung ein Drehungsvermögen unter 40°, das allmählich zum Endwert +55,3° steigt. Milchzucker reduziert FEHLINGsche Lösung, ferner ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Mit Alkalien färbt er sich gelb. Mit Phenylhydrazin gibt er ein Osazon, das bei 213–215° unter Zersetzung schmilzt und sich in 80–90 Tl. heißem Wasser löst.

Durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird Milchzucker in d-Glucose und d-Galaktose gespalten. Lactasen (s. Bd. V, 163) bewirken die gleiche Spaltung. Dagegen mangelt dem Invertin diese Fähigkeit, so daß die gewöhnlichen Brauerei- und Brennereihefen den Milchzucker nicht in alkoholische Gärung zu versetzen vermögen. Durch gewisse Bakterien kann der Milchzucker in Milchsäure (Bd. VII, 758) verwandelt werden. Das Verfahren dient zur Herstellung dieser Säure aus Molken (Bd. VII, 583), sowie zur Gewinnung von Milchpräparaten (s. Milch, Bd. VII, 561).

Beim Erhitzen von Lactose auf 185° im Vakuum entsteht Lactosan, $C_{12}H_{20}O_{10}$, *Schmelzp.* 200–202°, löslich in Wasser und siedender Essigsäure, unlöslich in Alkohol (PICTET und EGAN, *Helv. Chim. Acta* **7**, 295, 703; *E. P.* 230 855).

Darstellung, Analytisches, Verwendung, Statistik s. Milch, Bd. VII, 561.

Literatur: E. O. WHITTIER, Lactose. Chem. Review 2, 85. — PRINGSHEIM und LEIBOWITZ, Zuckerchemie. Leipzig 1925. — Ferner besonders Milch, Bd. VII, 561. *F. Ullmann (G. Cohn).*

Mimosa Z (*Geigy*) ist der substantive Farbstoff aus 2 *Mol.* Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure (*D.R.P.* 53935 [1889], *Friedländer* 2, 296). Gelbbraunes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, färbt Baumwolle und Seide im Seifenbade oder in neutralem Salzbade, Seide auch schwach essigsauer. Die rein gelbe Färbung ist nicht lichtecht; sie ist zwar seifenecht, wird aber durch Ätzalkali (im Gegensatz zu Soda und Ammoniak) sowie durch Säuren gerötet. Phenole lassen sich daher mit Natronlauge unter Anwendung von Thiazolpapier titrieren, das durch Tränken mit der Farbstofflösung erhalten wird. *Ristenpart.*

Mineralfarben sind anorganische Körperfarben, die entweder in der Natur fertig gebildet vorkommen oder künstlich hergestellt werden. Die meisten natürlich vorkommenden Mineralfarben werden als Erdfarben bezeichnet und sind Bd. IV, 465 eingehend beschrieben.

Als künstliche Mineralfarben bezeichnet man Körperfarben, deren Mehrzahl sich ursprünglich fertig gebildet, wenn auch nicht rein, in der Natur vorfand und später auf synthetischem Wege nachgebildet wurde. Da man sich hierbei reinerer Ausgangsmaterialien bedienen konnte, so wurden die Produkte in weit lebhafterer und reinerer Tönung gewonnen, als die Naturprodukte sie aufwiesen, und manche früher sehr kostbaren und seltenen natürlichen Farben werden jetzt in unbegrenzten Mengen und zu verhältnismäßig wohlfeilen Preisen fabrikmäßig hergestellt (z. B. Ultramarin, Zinnober, Bremerblau u. a. m.). Aber auch eine ganze Reihe anderer Farben, zu deren Herstellung uns nicht die Natur die Wege gewiesen hat, gehen als künstliche Mineralfarben aus den Fabriken hervor.

Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Mineralfarben hat der schwedische Chemiker-Ingenieur C. A. AREWEDSON erfunden. Es beruht auf der künstlichen Verwitterung durch Wärme und Feuchtigkeit (Rösten, Mahlen, Schlämmen) von kieshaltigen Gesteinen aus Ton, Tonschiefer und ähnlichem. Das Rösten erfolgt in besonders erbauten Öfen, und dadurch, daß man das Material bei verschiedenen Hitzegraden behandelt, erzielt man verschiedene Farbtönungen. Auf diese Weise wurde es möglich sein, die verwitterten Gesteinshaufen der Kieserzgruben und die bei der Scheidung abfallenden minderwertigen Gesteinsarten der Schwefel-, Magnetkies-, Zink- und Bleiglanzgruben, Hämatiterz, in Farbmaterialien umzuarbeiten. Die Farben sollen besonders fest haften und haltbar sein, gegen hohe Wärmegrade beständig, die aus Ton hergestellten sogar feuerfest. Eine Versuchsfabrik ist am Norrbackensee in Grangersberg bereits in Betrieb.

Bei gleicher chemischer Zusammensetzung kann zwischen natürlichen und künstlichen Mineralfarben ein erheblicher Unterschied in ihren physikalischen Eigenschaften bestehen, welcher sich z. B. in der Tönung, in der Lasurfähigkeit, im Deckvermögen, in der Dichte u. s. w. äußern und für die technische und künstlerische Verwendbarkeit oft von bestimmendem Einfluß sein kann.

Diese künstlichen Mineralfarben sind im Anschluß an die betreffenden Metalle abgehandelt (vgl. Bleifarben, Bd. II, 495; Cadmiumfarben, Bd. II, 739; Chromfarben, Bd. III, 386; Eisenfarben, Bd. IV, 307; Kobaltfarben, Bd. VI, 580, Kupferfarben, Bd. VII, 227; Manganfarben, Bd. VII, 467; Ultramarin, s. d.; Zinkfarben, s. d.; s. ferner Farben, keramische, Bd. IV, 815; Leuchtfarben, Bd. VII, 306; Lüsterfarben, Bd. VII, 409; Malerfarben, Bd. VII, 439).

Im nachstehenden sollen die wichtigsten Mineralfarben, nach der Färbung geordnet, angegeben werden.

Weiße Farben.

1. Bariumsulfat, Blanc fixe (Permanent- oder Echtweiß) entspricht in der Zusammensetzung dem Schwerspat und ist Bd. II, 117 abgehandelt.

2. Bleiweiß, Kremserweiß und andere Sorten s. Bd. II, 495.

3. Mühlhäuserweiß, Echtweiß, Akschar, ist Bleisulfat.

4. Zinkweiß, Schneeweiß, Blütenweiß, Chinesischweiß ist Zinkoxyd (s. Zinkfarben). Dient wegen seiner Ungiftigkeit und Unempfindlichkeit gegen schwefelhaltige Gase als Ersatz für Bleiweiß, deckt aber weniger gut. Es nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf und wird dadurch hart und brockig, muß deswegen verdeckt aufbewahrt werden. Die beste Handelsmarke wird als Schneeweiß Grünsiegel bezeichnet; geringer ist Weißsiegel (Lackweiß); dann folgen die Marken Rotsiegel und Blausiegel, und die geringste führt die Bezeichnung Schwarzsiegel. Grausiegel bezeichnet das Zinkgrau. Eine Sondersorte wird als Segoldus bezeichnet und ist ein bleihaltiges Zinkweiß.

5. Lithopon besteht aus Bariumsulfat und Zinksulfid in wechselnden Mengen. Es ist auch unter den Benennungen: Charltonweiß, Emailweiß, Orrs White, Griffiths oder Knights Patent Zinc White im Handel. Über Herstellung und Eigenschaften s. Zinkfarben.

Als Zinksulfidweiß sind Sorten im Verkehr, deren Gehalt an dieser Verbindung 33% übersteigt. Sulphopon Patent STEINAU wird erhalten aus Schwefelcalcium und Zinksulfat; es soll weißer und weicher als Lithopon sein. Statt Barium- und Calciumsulfid hat man auch Strontiumsulfid angewendet.

6. Antimonweiß. Es kommen Antimonoxyd (Bd. I, 542) und Algarothpulver (Bd. I, 541) in Betracht. Auch antimonsaures Blei (Bd. I, 544) und antimonigsaures Blei sind weiße Pulver; alle dienten früher als Farben; ihrer Kostspieligkeit halber und mangelhaften Deckkraft wegen sind sie jetzt nicht mehr in Gebrauch.

7. Wismutweiß ist basisches Wismutnitrat (s. Wismutverbindungen), ein blendend weißes Pulver, gegen Schwefelwasserstoff aber noch empfindlicher als Bleiweiß. Schon seit alten Zeiten bis in die neueren Zeiten hinein ist es als weiße Schminke benutzt worden, aber nicht ganz unschädlich und deswegen für diesen Zweck kaum mehr in Verwendung.

8. Zinnweiß ist Zinnsäurehydrat, $Sn(OH)_4$. Das schwere weiße Pulver dient hauptsächlich zum Färben von Gläsern (Milchglas) und Emaillen, nicht für Zwecke der Malerei.

9. Titanweiß ist Titanoxyd, s. d. unter Titan. Es deckt gut und ist gegen Gase und Dämpfe unempfindlich. Als Titanweiß ist reines Titandioxyd und solches in Mischungen mit Blanc fixe u. s. w. im Handel.

10. Wolframweiß. Als solches hat man das wolframsaure Zink und das wolframsaure Barium empfohlen, welche besser als Zinkweiß decken, aber ihrer Kostspieligkeit wegen keinen allgemeinen Eingang gefunden haben.

Als weiße „Hilfsfarben“, d. h. Farbmaterialien, die nicht für sich allein, sondern als Beimischung, Streckungsmittel oder Grundlage für Anfärbungen durch andere Farbstoffe verarbeitet werden, sind zu erwähnen:

Bariumcarbonat (kohlensaurer Baryt), Calciumsulfat (Gips, Lenzin, Federspat, Leichtspat, Analin), Satinweiß, d. i. ein Gemisch aus Gips und Tonerdehydrat, Calciumcarbonat (Kreide), Calciumoxyd (Kalk, gebrannter), Magnesiumcarbonat (Magnesit), China Clay = kieselsaure Tonerde (Porzellanton). Kreide und Kalk dienen auch zum Weißtünchen von Mauerwerk.

Gelbe Mineralfarben.

1. Chromgelb, $PbCrO_4$, und Chromorange sind Bleichromate und lassen sich ohne und mit Zusatz von weißen, die Tönung beeinflussenden Zusätzen vom hellsten grünstichigen Gelb bis zum dunkelrotstichigen Orange in größter Auswahl herstellen (Näheres Bd. III, 389). Die Färbung ist ziemlich echt, hat allerdings Neigung zum Nachdunkeln; wie alle Bleiverbindungen ist auch das Chromat gegen die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltiger Gase und Dämpfe sehr empfindlich.

2. Zinkgelb. Es ist dies ein Doppelsalz von der Formel $3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$ von feuriger, reiner, schwefelgelber Farbe (s. Bd. III, 390). Es handelt sich aber

nicht um eine bestimmte chemische Verbindung, sondern die Zusammensetzung ist schwankend. Zinkgelb wird wegen seiner Indifferenz gegen Schwefelwasserstoff vielfach dem Chromgelb vorgezogen. Obige Formel gilt für das nach älterem Verfahren hergestellte Produkt, welches etwas wasserlöslich ist; die nach neuerem Verfahren gewonnenen Zinkgelbsorten sind so gut wie wasserunlöslich. Deren Formel wird verschieden angegeben.

3. Neapelgelb. Das echte Neapelgelb ist im wesentlichen antimonsaures Blei, dessen Tönung durch einen mehr oder minder hohen überschüssigen Bleigehalt bedingt ist.

Rein erhalten wird es durch Kochen von Bleinitrat mit antimonsaurem Kalium; der so erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht. Man kann auch Brechweinstein zur Herstellung anwenden; das erhaltene Produkt soll lebhafter in der Tönung sein. Nach BRUNNER arbeitet man auf trockene Weise, indem man Bleinitrat und Brechweinstein mit Kochsalz zusammenschmilzt, längere Zeit auf Schmelztemperatur erhält und die erkaltete Glühmasse mit heißem Wasser auslaugt. Die zurückbleibende harte Farbe wird mit Wasser fein zerrieben und zeigt eine umso hellere Farbung und größere Härte, je höher die Schmelztemperatur war; je niedriger man diese hielt, umso röter und weicher fällt das Produkt aus (vgl. Bd. I, 544).

Neapelgelb ist eine starkdeckende Farbe und, abgesehen von der Schwefelempfindlichkeit, sehr beständig. Im Mittelalter war es in Italien unter der Bezeichnung Giallolino angeblich als eine in der Nähe des Vesuvs gefundene vulkanische Erde bekannt.

Unter dem Namen Neapelgelb kommen zuweilen auch eine Mischung von dunklem Cadmiumgelb mit Zinkweiß und auch ein heller natürlicher Ocker im Handel vor.

4. Cadmiumgelb, Schwefelcadmium, CdS. Herstellung s. Bd. II, 739.

5. Kasselergelb (Mineral-, Veroneser-, Pariser-, Montpellier-, Englisch-, Patentgelb) ist nach der Formel $PbCl_2 \cdot 7\,PbO$ zusammengesetzt und wird durch Verschmelzen von Bleiglätte mit Salmiak erhalten, hat aber neben dem Chromgelb jetzt keine Bedeutung mehr. Wenn man statt Salmiak Chlornatrium verwendet, so erhält man das sog. Turnersgelb, das ebenfalls ohne Bedeutung ist.

6. Rausch- oder Königsgelb ist Arsentrisulfid, As_2S_3 (s. Bd. I, 595). Es spielt ins Orange; Arsendisulfid, Realgar, As_2S_2, ist rot. Beide Farbsorten sind, schon ihrer Giftigkeit wegen, heute ganz vom Markt verschwunden.

7. Kobaltgelb, $Co(NO_2)_3 + 3\,KNO_2$ (Aureolin, Indischgelb, Jaune indienne; s. Bd. VI, 581) ist sehr verschiedenartig beurteilt worden. Es findet seiner Kostspieligkeit wegen nur in der Kunstmalerei Anwendung.

8. Eisengelb, Marsgelb, sog. künstliche Ocker, wurden von FIELD zuerst dargestellt und sind Gemische von Eisenoxydhydraten mit den Oxyden (?) von Aluminium, Zink u. a. Man erhält sie durch Einstellen von Zinkblechstreifen in Eisenvitriollösung oder Zusatz von Zinksulfat, Tonerdesulfat zu der Lösung und Fällung mit Soda. Durch Erhitzen auf verschiedene Temperaturen lassen sich verschiedene rote, braune, violette Tönungen gewinnen. Die Marsfarben haben in neuerer Zeit ihrer Ausgiebigkeit und ihres Deckvermögens wegen erheblich an Bedeutung gewonnen und werden als künstlich durch Fällung erzeugte Eisenfarben auch auf elektrolytischem Wege, z. B. nach *D. R. P.* 394 131, hergestellt.

9. Sideringelb ist basisch chromsaures Eisenoxyd (s. Bd. III, 392) von helloranger Tönung; es dient hauptsächlich als Aquarellfarbe.

10. Barytgelb (gelbes Ultramarin, Steinbühlergelb) ist Bariumchromat, $BaCrO_4$ (s. Bd. III, 391). Hellschwefelgelbes, wenig ausgiebiges Pulver. Es ist die lichtechteste der gelben Chromfarben, daher auch Permanentgelb genannt. Dient weniger für sich allein, als vielmehr als Zumischfarbe, auch zum Färben der Zündholzmasse.

Steinbühlergelb, Gelbin sind Verbindungen von Chromsäure mit Calcium oder Strontium. Sie haben kaum noch eine praktische Bedeutung.

11. Musivgold, Schwefelzinn, SnS_2, hat ein dem metallischen Gold ähnliches Aussehen und diente früher zur Nachahmung von Vergoldungen. Es hat heute als

Farbe kaum noch Bedeutung und wird höchstens noch zum Bronzieren von Gegenständen verwendet, welche dem Einfluß verdünnter Säuren oder schwefelwasserstoffhaltiger Gase gegenüber beständig sein sollen (s. Zinn).

12 Wolframgelb (wolframsaures Wolframoxydnatron), Safran-, Mineralgelb, Wolframbronze, ist ein metallglänzendes, goldgelbes Pulver. Es wird erhalten durch Eintragen von feinverteiltem Wolframmetall in geschmolzenes kohlensaures Kalium, Auskochen der Schmelze und Fällen mit Chlorcalcium. Das entstehende wolframsaure Calcium wird dann in überschüssige Salpetersäure eingetragen, wobei die Farbe ausfällt.

13. Nickelgelb entsteht durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit phosphorsaurem Natrium; die hellgrüne Fällung ergibt beim Glühen ein lebhaft gelbes Material, das sehr beständig ist und umfassenderer Verwendung wohl fähig wäre.

14. Bleiglätte (Silberglätte, Bleigelb, Königsgelb, Neugelb, Massicot), PbO (s. Bd. **II**, 523), wurde früher als Farbe verwendet; jetzt dient es vorwiegend zur Herstellung von Sikkativen und Firnissen.

15. Urangelb, Uranoxydnatron, Natriumdiuranat, $Na_2U_2O_7$ (s. Uran), wird bei gleicher Zusammensetzung in einer hellen und in einer orangefarbigen Varietät erhalten. Letztere ist wasserfrei und wird zum Färben von Glas und in der Porzellanmalerei verwendet.

16. Kasselergelb, Mineralgelb, Turners-, Veronesergelb sind auf verschiedenen Wegen gewonnenes Bleioxychlorid und haben wenig Bedeutung.

Blaue Mineralfarben.

1. Blaue Kupferfarben. Bremerblau, $Cu(OH)_2$ (Berg-, Himmel-, Kalk-, Hamburger-, Kasseler-, Sächsisch-, Neuwiederblau), s. Bd. **VII**, 227. Die Verwendung dieser Farbsorten ist jetzt nur noch sehr beschränkt, da die Ölfarben nicht haltbar sind und infolge der Wirkung der Ölsäure ins Grünliche umschlagen. Im Leinölfirnis beständig und brauchbar, sonst aber recht wenig widerstandsfähig ist das Ölblau, Kupferindig, dessen Formel $3\,Cu_2S$, $2\,CuS$, K_2S sein soll und auch Bleu Horace Vernet heißt (s. Bd. **VII**, 229). Alle diese Farben haben geringe technische Bedeutung.

2. Blaue Cyan-Eisenfarben. Berliner-, Stahl-, Pariser-, Miloriblau u. s. w. s. unter Cyanfarben, Bd. **III**, 494. Berlinerblau ist die meistverwendete blaue Mineralfarbe.

Die Farbe ist gegen verdünnte Säuren beständig, jedoch gegen Alkalien sehr empfindlich, kann daher als Kalk- und Freskofarbe nicht verwendet werden. Berlinerblau ist sehr lichtbeständig; nach längerer Belichtung tritt zwar eine geringfügige Verfärbung in schmutziges Grünlichblau ein, die aber im Dunkeln nach kurzer Zeit wieder zurückgeht. Es ist eigentlich eine Lasurfarbe, aber von so starker Ausgiebigkeit, daß es bei nicht ganz besonders geringfügiger Anwendung als Deckfarbe wirkt. Trotz des Gehalts an Cyan ist Berlinerblau vollkommen ungiftig. Die Farbe ist in Wasser vollkommen unlöslich; man kann sie aber auch wasserlöslich herstellen, indem man sie – mit oder ohne vorherige Behandlung mit starker Salz- oder Salpetersäure – der Einwirkung von Oxalsäure aussetzt. Auch eine Fällung von Eisenchloridlösung mit überschüssigem gelben Blutlaugensalz, vollkommen salzfrei ausgewaschen, wird wasserlöslich, eine Eigenschaft, die sie beim Erhitzen verliert.

Ein kupferrot leuchtender Schimmer auf den Bruchflächen der Farbstücke wird besonders geschätzt und tritt nur bei den reinen und besten Sorten auf; die minderen Sorten, die sog. Gasblaus – weil die Reinigungsmasse der Leuchtgasanstalten ihnen das Rohmaterial liefert – zeigen diesen Schimmer nicht, ebensowenig die mit Verschnittmitteln gestreckten Qualitäten.

3. Antwerpenerblau ist eine Mischung von Eisen- und Zinkcyanverbindungen.

4. Ultramin s. d.

5. Blaue Kobaltfarben sind entweder Kobaltaluminate oder Kobaltoxydulstannate. Die älteste, schon im 16. Jahrhundert bekannte, hierher gehörige Farbe ist die Smalte (Eschel), kieselsaures Kobaltoxydulkali, die vorwiegend als keramische Farbe Verwendung findet. LEITHNERs und THÉNARDs Blau, Kobaltultamarin, Königs-, Kaiser- und Azurblau sind dagegen für jede Maltechnik brauchbar.

Das gleiche gilt für Coelin, Coeruleum, Bleu céleste und Kobaltviolett. Über Gewinnung s. Bd. VI, 581.

6. Wolframblau, W_3O_8, wird erhalten, wenn man Wolframsäure unter gelinder Erhitzung mit Wasserstoff oder mit Zink und Salzsäure behandelt. Das intensiv blaue Pulver wird als sog. Mineralblau oder blaues Carmin zuweilen für künstlerische Zwecke verwendet; man kann durch Mischen mit Wolframsäure eine grüne Farbe daraus herstellen.

7. Zinkblau, Wunderblau, entsteht durch Fällung einer Lösung von rohem, eisenhaltigem Zinkvitriol mit Blutlaugensalz und Trocknen an der Luft. Es ist eine sehr schöne, lebhaft blaue Farbe.

8. Antimonblau ist ein Gemenge von Berlinerblau und Algarothpulver. Es entsteht durch Fällen einer Antimonlösung mit gelbem Blutlaugensalz. Die recht beständige Farbe hat eine lebhaft kornblumenblaue Tönung.

9. Molybdänblau, blauer Carmin, $Mo_3O_8, 5\,H_2O$ oder $MoO_2 \cdot 2\,MoO_3$, verdankt seine Färbung der blauen, molybdänigen Säure; man erhält es durch Fällung von molybdänsaurem Natrium mit Chlorzinn oder anderen Reduktionsmitteln oder durch Erwärmen von Molybdänsäurelösung mit metallischem Molybdän. Wird saure Ammoniummolybdatlösung mit Schwefelwasserstoff reduziert, so fällt kolloides Molybdänblau.

10. Chromblau entsteht durch starkes Glühen eines Gemisches von Borsäure, Tonerde, Magnesiumcarbonat und Bariumchromat oder Schmelzen von Kaliumbichromat mit Flußspat und Kieselsäure.

11. Manganblau erhält man durch Glühen eines eisenfreien Gemenges von Kieselsäure und einer Manganverbindung mit einem Bariumsalz oder einem Gemenge von Soda und Kalk. Es kann in tiefblauer und in grünlicher Tönung, je nach der Zusammensetzung, erhalten werden.

12. Ägyptischblau ist Calciumkupfersilicat.

Grüne Mineralfarben.

1. Grüne Kupferfarben. *a)* Grünspan, Vert de gris, Aerugo, besteht aus essigsaurem Kupfer, u. zw. unterscheidet man basischen und neutralen Grünspan. Der basische kommt in 2 Sorten vor, deren eine, krystallwasserhaltige, stark blaustichig ist, während die wasserfreie reiner grün erscheint. Der neutrale Grünspan, der fälschlich auch als destillierter — richtiger krystallisierter — bezeichnet wird, kommt in prachtvoll dunkelgrün gefärbten Säulen in den Handel (s. Bd. IV, 675).

b) Die sog. Giftgrüne, essigsäure- und arsenikhaltige Kupferfarben, Schweinfurtergrün s. Bd. I, 588.

c) CASSELMANNS Grün entsteht durch Mischen siedender Lösungen von Kupfervitriol und essigsaurem Natrium. Es besteht aus basisch essigsaurem und basisch schwefelsaurem Kupferoxyd und zeigt ein sehr feuriges Grün.

d) SCHEELEs Grün ist arsenigsaures Kupferoxyd, mit basischem Kupfercarbonat gemischt (s. Bd. I, 589). Mit Schweinfurtergrün gemischt wird es Mitis- oder Papageigrün genannt. In Mischung mit Kalk kommt es auch als Kalk- oder Erdgrün in den Handel.

Die Kupferfarben eignen sich wenig für die Ölmalerei, weil sie durch die Ölsäure zersetzt werden; in Wasser sind die Farben zum Teil löslich. Schon ihrer Giftigkeit wegen haben die Kupferfarben neben den modernen Ersatzprodukten keine erhebliche Bedeutung mehr. Die Benutzung dieser giftigen Grünsorten für graphische Farben oder Tapeten und Buntpapier ist verboten. Das Schweinfurtergrün hat eine sehr große Anzahl anderweitiger Benennungen; erwähnt sei die Bezeichnung Vert Paul Véronèse, die in der Kunstmalerei gebräuchlich ist. Über weitere Kupferfarben s. Bd. VII, 227.

2. Grüne Chromfarben. Chromgrün, Chromoxydgrün u.s.w. s Bd. III, 394.

3. Chromgrün, Seidengrün, Milorigrün, Ölgrün werden außerordentlich viel in der Technik verwendet und sind in den allerverschiedensten Tönungen vorhanden. Es sind grüne Mischfarben, welche aus Berlinerblau und Chromgelb gewonnen werden. Um die verschiedenen Abstufungen vom hellsten Gelblichgrün bis zum tiefdunkelblauen Grün zu erzielen, wählt man entweder die entsprechenden Mengenverhältnisse der genannten Komponenten im reinen Zustande, oder man verschneidet mit Zusätzen von Blanc fixe, Tonerdehydrat u. dgl. (s. Bd. III, 396).

4. Zinkgrün, grüner Zinnober. Gemenge aus Zinkgelb und Berlinerblau, die die Herstellung einer reichhaltigen grünen Farbenskala gestatten. Die Zinkgrüne decken zwar weniger als die Chromgrüne, ihre Lichtechtheit ist aber bedeutend besser. Man verwendet zu den Mischungen zuweilen auch Ultramarin statt Berlinerblau, besonders dann, wenn es sich um hellere Tönungen handelt (vgl. Bd. III, 397).

Als Permanentgrün bezeichnet man Mischungen von GUIGNETs Grün, Zinkgelb und Schwerspat; doch ist diese Benennung auch für mit Schwerspat oder Ton gestrecktes Chromoxydgrün in Gebrauch.

5. Olivgrün wird durch Mischung dunkler Chromgelbfarben mit Berlinerblau und unter Zusatz von Rot, Braun und Schwarz in einer außerordentlich reichhaltigen Auswahl von Tönungen hergestellt.

6. Grüne Kobaltfarben. Hierher gehört RINMANNs Grün, eine Verbindung von Kobalt- und Zinkoxyd, das in der Kunstmalerei Verwendung findet, während Türkisgrün in der Glas- und Porzellanmalerei benutzt wird (s. Bd. VI, 582).

7. Ultramaringrün s. unter Ultramarin.

8. Mangangrün, Kasseler- oder Rosenstiehlgrün, ist sehr wenig in Gebrauch (s. Bd. II, 110).

9. Grüne Erde (Böhmische, Cyprische, Französische, Tiroler, Veroneser Erde), Stein-, Seladongrün ist ein in der Natur weit verbreitetes Tonerdemagnesiumsilicat, das nicht sehr lebhaft, aber beständig gefärbt ist und in seinen besseren Qualitäten auch für anspruchsvollere Zwecke Verwendung findet.

10. Grüner Ocker, im Ton der Grünen Erde ähnlich, wird aus natürlichem gelben Ocker durch Behandeln mit gelbem Blutlaugensalz erhalten.

11. Nürnberger (Victoria-, Permanent-) Grün besteht aus Zinkgelb und Chromoxydhydrat. Mit Schwerspat versetztes GUIGNET-Grün wird als Permanentgrün gehandelt.

Rote Mineralfarben.

1. Rote Bleifarben. *a)* Mennige, als Orangemennige und Krystallmennige unterschieden, vgl. Bd. II, 509.

b) Chromrot, basisches Bleichromat, s. Bd. III, 393.

2. Rote Quecksilberfarben. *a)* Zinnober (Vermillon, Carminzinnober, Cinnabar) besteht aus Schwefelquecksilber, HgS, und ist seit den ältesten Zeiten in seinen natürlichen Vorkommen bekannt: Bergzinnober. Dieser natürliche Zinnober diente früher als Farbe; heute bedient man sich nur noch des künstlichen Zinnobers, welcher auf trockenem oder auf nassem Weg erzeugt werden kann (s. Quecksilberfarben).

b) Jodzinnober, Jodin-, Scharlachrot, Quecksilberjodid, HgJ_2, entsteht durch Fällung einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkalium und zeigt eine prachtvoll scharlachrote Färbung. Diese Verbindung ist aber sehr empfindlich gegen Licht und selbst geringe Erwärmung, so daß sie als Farbe keine praktische Verwendung mehr findet, zumal sie durch entsprechende Farblacke vorteilhaft ersetzt werden kann.

c) Quecksilberoxydulchromat, Hg_2CrO_4, wird durch Fällen von Quecksilberoxydulnitrat mit Kaliumchromat erhalten und ist ebenfalls seiner Unbeständigkeit wegen ohne technische Bedeutung. Die Quecksilberfarben gehören zu den stärkstdeckenden Farben.

3. Ferrocyankupfer, Van-Dyk-Rot, Florentinerbraun, $Cu_2Fe(CN)_6$, ist von dunkelviolettroter Färbung mit einem Stich ins Bräunliche; es ist nicht sehr beständig und nur noch als Künstlerfarbe in Gebrauch.

4. Über Antimonzinnober, Antimonoxysulfid, der nur noch geringe Bedeutung hat, s. Bd. I, 545.

5. Kobaltrot ist arsensaures Kobalt, Kobaltrosa phosphorsaures Kobalt.

6. Zinnsaures Chromoxyd, Chromrot, Pinkcolour ist als Künstlerfarbe noch in Gebrauch.

7. CASSIUS' Goldpurpur ist früher als zinnsaures Goldoxydul betrachtet worden. Nach neueren Forschungen ist es ein Gemenge von kolloidem Gold mit kolloider Zinnsäure. Es dient als leuchtend rote Farbe für keramische Zwecke. Über seine Herstellung s. Bd. IV, 826. Magnesia-Goldpurpur wird durch Glühen von mit Goldchlorid befeuchteter gebrannter Magnesia gewonnen und zeigt leuchtend carminrote Färbung.

8. Rote Eisenverbindungen, Englisch-, Preußischrot, Colcothar, Caput mortuum, Pompejanisch-, Indisch-, Spanisch-, Venetianisch-, Italienischrot, Bolus, Lemnische Erde, Oxydrot sind rote Eisenoxydfarben, welche in der Technik weitverbreitete Anwendung finden. Sie kommen in der Natur vor, bilden Nebenerzeugnisse der Alaunwerke und Tonerdefabriken (Bd. I, 305) und werden auch in besonderen Verfahren hergestellt. Die Färbung fällt sehr verschieden aus, spielt mehr oder weniger ins Bräunliche und wird durch Erhitzen beeinflußt. Die Farben decken meist stark, sind sehr ausgiebig und außerordentlich beständig (s. Bd. IV, 328).

Erwähnt sei hier noch das Mineralviolett (Mangan-, Nürnbergerviolett), dessen Herstellung Bd. VII, 468 beschrieben ist.

Braune Mineralfarben.

1. Preußischbraun ist geglühtes Berlinerblau.

2. Chrombraun, basisches Kupferchromat, entsteht bei Fallung von Kupferchlorid mit Kaliumbichromat; ein reines Tiefbraun, das fur künstlerische Zwecke zuweilen noch Verwendung findet. Eine andere braune Kupferfarbe entsteht, wenn man Kupfervitriol und schwefelsaures Magnesium mit Kaliumcarbonat fällt und den Niederschlag glüht (s. Bd. VII, 230).

3. Über Kobaltbraun s. Bd. VI, 581.

4. Braune Eisenfarben sind sehr zahlreich; eine große Anzahl der erwähnten roten Eisenfarben schlägt mehr oder minder vollständig in eine braune Färbung um.

5. Manganbraun findet sich als Manganoxydhydrat in der Natur und wird künstlich durch Fällen von Manganchlorür mit Natronlauge hergestellt, auch aus abfallendem Manganschlamm gewonnen.

6. Van-Dyk-Braun ist Ferrocyankupfer.

Schwarze Mineralfarben.

Neben den Schwärzen (s. Bd. VI, 628) haben andere mineralische schwarze Farben kaum irgendwelche Bedeutung. Der Vollständigkeit halber seien hier erwähnt:

1. Kupferschwarz (Persozschwarz), erhalten durch Glühen einer Mischung von Kupfernitrat mit Kaliumbichromat, ist sehr fein und ausgiebig.

2. Manganschwarz ist fein geschlammter, an der Luft gegluhter Braunstein.

3. Als Eisenschwarz kommt fein verteiltes Antimon oder gemahlener Spießglanz (Antimonium crudum) auf den Markt.

4. Eisenoxydschwarz ist durch Fällung erzeugtes Eisenoxyduloxyd. Auch Schwefeleisen wird als Eisenschwarz verwendet.

5. Kohlenstoffarben sind der Graphit, s. Bd. VI, 611, und der Ruß. Letzterer wird für verschiedene Zwecke in großen Mengen verbraucht und ist das Produkt einer ausgedehnten Industrie (Bd. VI, 631).

6. Zinkgrau, Schiefergrau, entsteht als Zinkstaub bei der Herstellung des metallischen Zinks; es besteht bis zu 95% aus metallischem Zink und ist von guter Ausgiebigkeit. Das bei der Herstellung von Zinkweiß anfallende Rußprodukt, welches metallisches Zink, Zinkoxyd, Blei, Arsen u. s. w. enthält, kommt ebenfalls als Zinkgrau in den Handel.

Anhang: Farben für Keramik und Glasmalerei.

Die für keramische Zwecke und die Glasmalerei verwendeten feuerfesten Farben sind teils reine Metalloxyde, teils Salze; es ergeben: Weiß: Zinnoxyd, antimonsaures Kalium; Gelb: Neapelgelb, Gemenge von Eisen-, Zinn- und Antimonoxyd, Chlorsilber, Silberoxyd, ein Gemenge von Schwefelsilber mit Schwefelantimon, Bleichromat, Bariumchromat, Titanoxyd; Rot: reines Eisenoxyd, Goldpurpur, ein Gemenge von Goldoxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd und Chlorsilber; Braun: Manganoxyd, gelber Ocker, Umbra, Ferrochromat; Schwarz: Iridiumoxyd, Platinoxyd, Uranoxyd, Kobalt-, Manganoxyd; Blau: Kobaltoxyd, Kaliumkobaltnitrat; Grün: Chromoxyd, Kupferoxyd; Violett: Manganoxyd (s. Farben, keramische, Bd. IV, 815).

Literatur: EIBNER, Materialienkunde als Grundlage der Maltechnik, Berlin. — GENTELE, Lehrbuch der Farbenfabrikation, 3. Aufl., bearbeitet von BUNTROCK, Braunschweig. — MIERZINSKI, Handbuch der Farbenfabrikation, Wien. — ZERR und RÜBENCAMP, Handbuch der Farbenfabrikation, 4 Aufl, Berlin. — HANS WAGNER, Körperfarben. Stuttgart 1929. *R. Rubencamp.*

Mineralöl ist die technische Bezeichnung für ölartige Stoffe, die als wesentlichen Bestandteil ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe enthalten und sich dadurch scharf von den pflanzlichen und tierischen Ölen unterscheiden (s. Erdöl, Bd. IV, 495; Schieferöle).

Mineralwasser ist im technischen Sinne die Bezeichnung für Wässer, die gewisse mineralische Bestandteile enthalten, durch deren Anwesenheit sie zur Auslösung bestimmter physiologischer Wirkungen befähigt werden. In erster Linie handelt es sich dabei um die Erwartung medizinischer Heilwirkungen, aber man pflegt auch die zahlreichen, rein diätetischen, natürlichen wie auf mehr oder weniger künstlichem Wege hergestellten Wässer zu den Mineralwässern zu rechnen. In der Regel handelt es sich um Wässer mit qualitativ anderer Zusammensetzung als gewöhnliches Brunnen- oder Quellwasser; es gibt aber auch Wässer, die ihren Charakter als Mineralwässer dadurch erhalten, daß in ihnen die Bestandteile des gewöhnlichen Wassers in erhöhtem Maße vorhanden sind. Bei anderen Wässern wird der Mineralwassercharakter nur durch einen Gehalt an freier Kohlensäure bzw. Schwefelwasserstoff bestimmt. Endlich rechnet man dazu auch gewisse Quellen, die sich von gewöhnlichem Wasser nur durch eine höhere Temperatur unterscheiden (Thermen) oder deren Heilwirkung auf einem Gehalt von seltenen Stoffen, wie beispielsweise Radiumemanation, oder auf noch unaufgeklärten Einflüssen beruht. Voraussetzung ist in allen diesen Fällen aber die erfahrungsgemäße Heilwirkung. E. HINTZ und L. GRÜNHUT (Handb. d. Balneolog. Bd. I, 161, Leipzig 1916) haben eine Tafel der Grenzwerte aufgestellt, welche gewöhnliches Wasser von Mineralwasser unterscheiden.

Die sog. ***künstlichen Mineralwässer*** sind teils Nachbildungen natürlicher Quellwässer, teils kohlensäurehaltige Wässer, welche nach bestimmten Vorschriften ohne natürliche Vorbilder bereitet werden oder auch nur aus gewöhnlichem, mit Kohlensäure imprägniertem Wasser bestehen.

Schon in alten Zeiten scheint die Nachahmung natürlicher Wässer als erstrebenswertes Ziel betrachtet worden zu sein. So findet sich die Angabe, daß die Römer frisches Quellwasser durch Zusatz von Schnee, Salzen und duftenden Stoffen den Mineralwässern von Sizilien, Gallien und Iberien ähnlich zu machen versuchten. Aus dem Zustand der Empirie traten diese und ähnliche Versuche aber erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts heraus infolge der ersten, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhenden Versuche einer Mineralwasseranalyse durch THURNEISSER, der auf Grund seiner Befunde eine Nachbildung natürlicher Wässer ausführte. Mit der Entdeckung der Kohlensäure und der fixen Alkalien durch VAN HELMONT im Jahre 1624 nahmen die analytischen Methoden eine brauchbare Form an, so daß Chemiker, wie FRIEDRICH HOFFMANN um das Jahr 1700 und VENEL 1755, zu einer rationellen Darstellung von Mineralwasser schreiten konnten. Alle diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Kohlensäure in dem Mischgefäß selbst hergestellt wurde. Erst im Jahre 1767 zeigte BEWLEY, daß man das Gas in besonderen Apparaten darstellen und in das Mischgefäß überleiten könne, eine Methode, welche bald durch PRIESTLEY (1772), LAVOISIER (1773), MAGELLAN (1777), CORVINUS (1777), NOLL (1775), TOBERN BERGMANN (1775) u. a.

vervollkommnet wurde, so daß bereits im Jahre 1787 von MEYER, Stettin, größere Mengen künstlichen Selterser Brunnens erzeugt werden konnten. Von diesem Zeitpunkte an nahm die Industrie besonders in Frankreich, England und der Schweiz einen regelrechten Aufschwung; in Deutschland gelangte sie aber erst durch Dr. med. F. A. STRUVE, Besitzer der Salomonisapotheke zu Dresden, zu größerer Ausdehnung, indem er – zum Teil in Verbindung mit Apotheker SOLTMANN – in einer Reihe großer deutscher uud ausländischer Städte Mineralwasserfabriken errichtete. In den ersten Jahren stellte man hier ausschließlich den natürlichen Quellen mit möglichster Genauigkeit nachgebildete Mineralwasser dar. Später ging man außerdem dazu über, die künstlichen Mineralwässer zu Trägern von Arzneimitteln zu machen, indem man ihnen Stoffe zusetzte, welche in natürlichen Wässern nicht bzw. in anderem Verhältnis enthalten sind. Auf diese Weise erzielte man viele wertvolle medizinische Präparate, wie beispielsweise Sodawasser, pyrophosphorsaures Eisenwasser, kohlensaures Bromwasser, kohlensaures Lithiumwasser u. a., andererseits wurde aber auf solche Weise die Industrie der kohlensauren Tafel- bzw. Erfrischungsgetränke geschaffen, welche z. Z. viele Tausende von Fabrikationsstätten beschäftigt. Der Typus dieser Getränke ist das sog. „Selterswasser", unter welchem Ausdruck man aber längst nicht mehr die Nachbildung der natürlichen Quelle von Selters, sondern entweder eine Auflösung von Salzen in kohlensaurem destillierten oder Brunnen- bzw. Leitungswasser oder schlechtweg kohlensaures Wasser versteht.

Die zur Herstellung von Mineralwässern erforderlichen Rohstoffe sind Wasser, Kohlensäure und Salze. Zur Herstellung der Erfrischungsgetränke genügt, wenn nicht etwa gesetzliche Bestimmungen es verbieten, die Verwendung jedes natürlichen Wassers, das die Eigenschaften eines guten Trinkwassers besitzt.

Zur Beurteilung eines solchen dienen folgende allgemeine Anhaltspunkte: Es muß aus einer Örtlichkeit stammen, welche Verunreinigungen mit menschlichen oder tierischen Abfällen durchaus unmöglich macht. Es muß daher in einer Schicht von wenigstens 15–20 *cm* vollkommen klar und farblos sein und darf innerhalb mehrerer Stunden bei Luftzutritt weder an der Oberfläche noch am Boden oder den Gefäßwänden schillernde oder gefärbte Ausscheidungen zeigen. Es muß auch beim Erwärmen vollkommen geruchlos sein. Es darf keinen auffälligen faden, süßlichen, bitteren, eisen- oder tintenartigen, salzigen oder widerwärtigen Geschmack besitzen. Es soll in 1 cm^3 nicht mehr als 100 entwicklungsfähige Keime besitzen, unter denen sich überdies keine Krankheitserreger, z. B. Colibakterien, befinden dürfen. In 1 *l* soll zur Mineralwasserfabrikation brauchbares Wasser nicht mehr als 300–500 *mg* Abdampfrückstand, 7–30 *mg* Chlor (in Form von Chlornatrium), 60 *mg* Schwefelsäure (SO_3) und 30 *mg* Salpetersäure (N_2O_5) enthalten. Die Gesamthärte soll 10–18 deutsche Härtegrade, der Kaliumpermanganatverbrauch soll 12 *mg* nicht übersteigen. Ammoniak oder salpetrige Säure dürfen nicht vorhanden sein. Ein Eisen- bzw. Mangangehalt in Spuren ist zulässig, aber nur dann, wenn er zu Ausscheidungen keine Veranlassung gibt. Von giftigen Metallen soll das Wasser durchaus frei sein; insbesondere darf der Bleigehalt geringe Spuren nicht übersteigen. Diese Grenzwerte sind indessen nicht durchaus verbindlich. Man wird vielmehr Überschreitung der einen oder der andern Zahl zulassen können, sofern das Wasser nur die obenerwähnten örtlichen und physikalischen Eigenschaften hat und frei von Ammoniak, salpetriger Säure und krankheiterregenden Bestandteilen ist. Bei einem zu Ausscheidungen führenden Eisen- bzw. Mangangehalt ist es durch geeignete Vorrichtungen von diesen Verunreinigungen zu befreien. Die Enteisenung bzw. Entmanganung kann entweder durch Belüftung und nachherige Filtration oder in geschlossenen Filtern erfolgen. Entsprechende Anlagen liefern unter andern die PERMUTIT AKT.-GES., Berlin, sowie die Firmen HALVOR BREDA, Berlin, LEON GARTZWEILER, Berlin-Friedenau, A. L. G. DEHNE, Halle a. d. S., Gesellschaft „VORAN", Frankfurt a. M., u. a. Näheres s. unter Wasser und Permutite. Wo eine einfache Filtration genügt, verwendet man mit Vorteil die BERKEFELD-Filter der BERKEFELD-FILTER-GESELLSCHAFT, Celle.

Die Nachbildungen natürlicher Quellen ebenso wie die nach bestimmten Vorschriften herzustellenden medizinischen Mineralwässer müssen unter allen Umständen ausschließlich mit destilliertem Wasser zubereitet werden. Für kleinere Betriebe eignet sich jeder der bisher üblichen Destillationsapparate, für größere Betriebe verwendet man zweckmäßig Apparate mit kontinuierlichem Betrieb (vgl. Destillation, Bd. III, 598). Derartig kontinuierlich wirkende Destillierapparate liefern die Firmen FR. HECKMANN, Berlin, G. CHRIST & CO., Berlin-Weißensee, JOSEPH NAGEL, Chemnitz, u. a. Dem destillierten Wasser haftet meist ein sog. „Blasengeruch" an, welcher vor der Verwendung des Destillats durch Filtration über Kies und Kohle entfernt werden muß. Dies geschieht am zweckmäßigsten in einer Reihe von Tonzellen, welche mit einem Gemisch von Kies mit gut gewaschener Holzkohle in wallnußgroßen Stücken gefüllt und oben mit einer Kiesschicht versehen sind. Die hierzu nötige Menge Kohle wie die Filtrationsgeschwindigkeit sind auf empirischem Wege zu ermitteln. Bei nicht kontinuierlichem Betrieb kann man den Blasengeruch vermeiden, indem man dem zu destillierenden Wasser etwas Kaliumpermanganat oder Ätzalkali zusetzt. Die Kühlvorrichtungen sind von Zeit zu Zeit durch einen Dampfstrom zu reinigen, weil sich andernfalls in den Röhren gern ein Faden-

pilz ansiedelt. Übrigens wird jedes destillierte Wasser, trotzdem es steril aus dem Apparat kommt, mit der Zeit bakterienhaltig, worauf indessen keine Rücksicht genommen zu werden braucht, da es sich nicht um krankheitserregende Keime handeln kann.

Nächst dem Wasser ist der wichtigste Bestandteil der Mineralwässer die Kohlensäure (s. Bd. VI, 588). Während früher jeder Mineralwasserfabrikant die erforderliche Kohlensäure selbst herstellen mußte, ist dies seit der Einführung flüssiger Kohlensäure nur noch bei mangelhaften oder zu teuren Transportgelegenheiten erforderlich. Mit der Verwendung der flüssigen Kohlensäure hat die Mineralwasserfabrikation einen außerordentlichen Aufschwung genommen, u. zw. sowohl wegen der damit verbundenen Vereinfachung der Apparatur als auch infolge der Verbilligung durch geringere Arbeitslöhne u. s. w. Immerhin ist auch jetzt noch eine Reihe von Fabrikanten im Auslande auf die Selbstherstellung der Kohlensäure angewiesen. Zur Erzeugung von 10 *Gew.-Tl.* gewaschener Kohlensäure braucht man erfahrungsgemäß etwa:

22	Tl. Natriumbicarbonat	und	13,2	Tl. rohe, arsenfreie Schwefelsäure	66° *Bé.*
22–22,5	„ Magnesit	„	22,8–27	„ „ „ „	66° „
26,5	„ Marmor	„	26,5	„ „ „ „	66° „
25,25	„ Dolomit	„	26,5	„ „ „ „	66° „

1 *l* Kohlensäure wiegt bei 0° und 760 *mm* Druck 1,9659 *g*; 1000 *g* Kohlensäure sind 508,647 *l*. Zur Erzeugung von 1000 *l* = 1966 *g* gewaschener Kohlensäure sind also etwa 4,33–4,42 *kg* Magnesit erforderlich. Das Entwicklungsgefäß ist aus Blei bzw. aus gut mit Blei plattiertem Eisen. Bei der Verwendung von Magnesit, Dolomit oder Marmor müssen $^3/_5$–$^2/_3$ des Raumes als Steigraum leer bleiben, bei Kreide $^2/_3$–$^3/_4$. Man schüttet in den mit einem Rührwerk versehenen Entwickler den mit heißem Wasser zu einem Brei angerührten Magnesit und fügt zunächst den achten Teil der erforderlichen Säuremenge hinzu, worauf man den sich kräftig entwickelnden Gasstrom zur Entfernung der atmosphärischen Luft benutzt und dann allmählich den Rest der Säure hinzufügt, u. zw. am zweckmäßigsten durch einen bleiernen oder gläsernen, mit Ventil und Luftausgleichsrohr versehenen Zumischer. Das sich entwickelnde Gas wird in einem Gasbehälter aufgefangen und vor der Verwendung gereinigt, indem man es durch Waschflaschen mit Kaliumpermanganat- bzw. Eisenvitriol- oder Alkalilösung und Wasser oder auch durch mit Baumwolle, Tierkohle und Bimsstein gefüllte Röhren streichen läßt. Man kann die Verwendung eines Sammelbehälters für Kohlensäure sowie der Imprägnierungspumpe umgehen, wenn man einen sog. „Selbstentwickler", d. h. eine widerstandsfähige, geschlossene Apparatur verwendet, worin die Kohlensäure erzeugt und durch den dabei entstehenden Druck zunächst den Waschgefäßen und darauf dem Imprägnierungsgefäß zugeführt wird. Solche Anlagen, nämlich Mineralwasserapparat mit Kohlensäureentwickler, stellen z. B. die Firma W. NOLL, Minden i. W., FLENSBURGER MASCHINENBAUANSTALT JOHANNSEN & SÖRENSEN, G. M. B. H., Flensburg, A. WEINRICH, Mannheim, u. a. her.

Die zur Herstellung von Mineralwässern erforderlichen Chemikalien müssen die vom Deutschen Arzneibuch geforderte Reinheit besitzen. Bei Kochsalz, Soda und einigen anderen Salzen wird man künftig wohl etwas geringere Ansprüche stellen.

Zur Herstellung eines der Natur möglichst getreu nachgebildeten Mineralwassers gehört als Grundlage eine einwandfreie Analyse. Durch Ermittlung der Gefrierpunkterniedrigung wie der elektrischen Leitfähigkeit hat man ermittelt, daß in den Mineralwässern in der Tat ein großer Teil ihrer mineralischen Bestandteile in ionisiertem Zustande vorhanden ist, weshalb jede Aufstellung von analytischen Ergebnissen in Form von Salzen mehr oder minder willkürlich ist. Um den Ergebnissen der Wissenschaft und zugleich den Anforderungen der praktischen Beurteilung Rechnung zu tragen, ist man neuerdings dazu übergegangen, bei Aufstellung der Mineralbestandteile die analytischen Ergebnisse in 2 Formen darzustellen, nämlich 1. in Gestalt einer Ionentabelle, in der die elektrolytisch dissozierten Verbindungen als Ionen und die nicht dissoziierbaren als Molekeln angegeben sind, und 2. in Gestalt einer Salztabelle.

Aufgabe der Mineralwasserfabrikanten ist es, die Bestandteile derartig zuzusetzen, daß sie sämtlich in kohlensaurem Wasser restlos löslich sind. Es gebe beispielsweise die Analyse 50 *g* Calciumcarbonat an, so nimmt man die zur Bildung von 50 *g* Calciumcarbonat erforderlichen Mengen von beiläufig 55,5 *g* Chlorcalcium und 53 *g* Natriumcarbonat und vermischt sie in kohlensaurem Wasser. Es entsteht ein fein zerteilter Niederschlag, der sich aber unter dem Einfluß der Kohlensäure leicht löst. Als Nebenprodukt bilden sich 58,5 *g* Chlornatrium; die Erzeugung von Calciumcarbonat aus obigen Salzen ist daher nur dann statthaft, wenn das Wasser zugleich 58,5 *g* oder mehr Chlornatrium enthalten soll, das als Nebenprodukt gebildete also dagegen verrechnet oder davon in Abzug gebracht werden kann. Andernfalls muß frisch gefälltes und gewaschenes Calciumcarbonat hinzugesetzt werden, oder man muß das Calcium in Form von Kalkwasser von bestimmtem Calciumgehalt dem kohlensauren Wasser zufügen. In analoger Weise verfährt man hinsichtlich der Magnesium-, Barium- und Strontiumverbindungen u. s. w.

Beispiel: Ofner Bitterwasser (Franz-Josefs-Quelle). 100 000 Tl enthalten nach BERNÁT (1876) Teile:

Kaliumsulfat	0,65	
Natriumchlorid	216,36	
Natriumsulfat	2168,30	
Calciumcarbonat	113,75	$= CaCl_2$ 87,682 + Na_2CO_3 83,732 − $NaCl$ 92,422
Calciumsulfat	27,84	$= CaCl_2$ 22,718 + Na_2SO_4 29,064 − $NaCl$ 23,955
Magnesiumsulfat	2700,45	
Aluminiumoxyd	0,52	$= Al_2Cl_6$ 1,355 + Na_2CO_3 1,609 − $NaCl$ 1,775
Eisenbicarbonat	0,78	$= FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 1,355 + Na_2CO_3 0,517 − Na_2SO_4 0,692
Kieselsaure	1,04	
	5229,69	

Zur Nachbildung von 100 000 Tl. des Wassers sind also erforderlich Teile.

Kaliumsulfat	0,65
Natriumchlorid	216,36 − (92,422 + 23,955 + 1,775) = 98,208
Natriumsulfat	2168,30 + 29,064 = 2197,364 — 0,692 = 2196,672
Natriumcarbonat	83,732 + 1,609 + 0,517 = 85,858 — 1,837 = 84,021
Calciumchlorid	87,682 + 22,718 = 110,400
Magnesiumsulfat	2700,45
Aluminiumchlorid	1,355
Eisensulfat	1,355
Natriumsilicat	2,114

Die analytischen Angaben beziehen sich auf wasserfreie Salze. Für die Praxis hält man sich Lösungen der betreffenden Chemikalien von bekanntem Gehalt vorrätig. Wässer von analytisch genauer Zusammensetzung kann man nur in einfachen Mischzylindern von bekanntem Inhalt herstellen. Diese Zylinder sind aus starkem Kupferblech gefertigt, innen mit reinem Bankazinn ausgelegt oder besser stark angeschmolzen und abgedreht. Sie besitzen ein stark verzinntes Rührwerk aus Kupfer oder Messing, Manometer, Sicherheitsventil, Einfüllöffnung, Einlaßventil für Kohlensäure, Abblaseventil, Ablaßventil und Ansatz für das Abfüllrohr. Die Herstellung der Wässer geschieht auf folgende Weise: Man füllt zunächst das Gefäß mit destilliertem und durch Kohle filtriertem Wasser, schließt den Zylinder und setzt den Inhalt unter schwachen Kohlensäuredruck, mit dessen Hilfe man zunächst einen Abzug entsprechend der Differenz des Kesselinhalts und der herzustellenden Mineralwassermenge macht. Einen zweiten Abzug macht man entsprechend dem Rauminhalt der zuzusetzenden Salzlösungen. Dann sättigt man das Wasser bei ungefähr 2 *Atm.* mit Kohlensäure und bläst diese wieder ab, wobei die etwa gelöste Luft mitgerissen wird. Dieses Abblasen wiederholt man so oft, bis erfahrungsgemäß alle Luft entfernt ist, was auch durch eudiometrische Versuche festgestellt werden kann. Dem bei 2 *Atm.* mit Kohlensäure gesättigten Wasser fügt man nun die Salzlösungen hinzu, u. zw. zunächst die Carbonate, worauf man den Kessel wieder schließt und den Inhalt wieder bei 2 *Atm.* mit Kohlensäure sättigt. Ebenso verfährt man alsdann mit den Chloriden, dann mit den übrigen Lösungen, endlich mit der Silicatlösung und der Eisen- bzw. Manganflüssigkeit, welche aus Lösungen der betreffenden Sulfate in kohlensaurem destilliertem Wasser besteht. Bei allen Operationen ist auf das Fernhalten der atmosphärischen Luft mit Sorgfalt zu achten. Zuletzt sättigt man das Wasser bei 4 *Atm.* mit Kohlensäure, stellt den Rührer ab und gibt auf die Oberfläche des Wassers einen gewissen Kohlensäureüberdruck, der beim Abziehen stets ergänzt werden muß, so daß die letzte Flasche unter demselben Druck steht wie die erste. Ist kein Überdruck vorhanden, so entweicht Kohlensäure aus der Flüssigkeit in den oberen Teil des Zylinders, und das Wasser wird „wild".

Wenn es sich darum handelt, Wässer von bestimmter Zusammensetzung zu erzeugen, welche gewisse Mengen von Natriumcarbonat und Natriumsulfat enthalten dürfen, so kann man sich mit Vorteil des Permutitverfahrens der PERMUTIT A.-G., Berlin, bedienen. Das Calcium- bzw. Magnesiumbicarbonat bzw. -sulfat des Rohwassers wird bei diesem Verfahren in Natriumbicarbonat bzw. Natriumsulfat umgewandelt. Auch eignet sich das Verfahren für Wässer, die ihres hohen Härtegrades

bzw. wegen ihres Eisen- und Mangangehalts zur Mineralwasserfabrikation sonst nicht verwendbar wären.

Zur Imprägnierung von Leitungswasser bzw. einfachen schwachen Salzlösungen bedient man sich auch heutzutage noch vielfach der sog. „Rieselapparate", die aus einem aufrecht stehenden Zylinder bestehen, der auf einem Sammelgefäß angebracht ist. Der Zylinder ist mit Glassplittern gefüllt, die Flüssigkeit fließt in den Zylinder durch Wasserleitungsdruck von oben hinein oder wird aus einem Behälter hineingepumpt, während dem Wasser die Kohlensäure von unten entgegenströmt. Die Sättigung geht unmittelbar vor sich, und das fertige Erzeugnis sammelt sich in dem unteren Behälter, von wo aus es nach der Abfüllvorrichtung geleitet wird. Die aus dem Wasser herrührende und die sich anfänglich in dem Apparat befindende Luft sammelt sich in dem oberen Teil des Zylinders an und kann von dort abgeblasen werden. Von diesen Apparaten gibt es eine Reihe von Abänderungen hinsichtlich der Pumpe (Schwungradpumpe, Motorpumpe u. s. w.) und der Wasserregulierung. Eine zweckmäßige Neuerung besteht in einem Wasserstrahlsättiger. Hierbei läßt ein zwischen Druckpumpe und Rieselzylinder eingebauter Strahlapparat das Wasser in einem eigenartig ausgebildeten Strahl unter hohem Druck austreten, wodurch mittels einer Verbindung mit dem Gasraum fortwährend ein Strom von Kohlensäuregas mitgerissen wird, das sofort von dem ausgespritzten Wasser aufgesogen wird. Mit dem Apparat ist ein Luftabscheider verbunden, in welchem die durch die Wirkung des Strahlapparats ausgeschiedene atmosphärische Luft vor Eintritt in den Rieselzylinder abgesondert und durch die automatische Entlüftung abgeführt wird. Endlich hat man durch besondere Bauart der Pumpe bei Rieselapparaten auch einen ununterbrochenen Kreislauf des Wassers durch die Rieselsäule erzielt. Sowohl die Kessel- wie die Rieselapparate können mit Vakuumentlüftung versehen werden.

Später hat man zur Sättigung des Wassers mit Kohlensäure sog. „Imprägnierpumpen" eingeführt. Sie sind doppeltwirkend, derart, daß die eine Pumpenseite Gas, die andere Wasser einsaugt. Die Mischung findet in einem Sättigungsraum statt, der in der Gasleitung liegt und eine Zerstäuberhaube enthält, die so angeordnet ist, daß Gas und Flüssigkeitsstrahlen im Gegenstrom zusammenprallen. Durch diese Anordnung wird eine hohe Sättigungswirkung erzielt, deren Kontrolle ein im Imprägnierungsraum angeordnetes Schauglas gestattet. Aus dem Sättigungsraum befördert eine zweite Pumpe das fertige Gemisch in das Sammelgefäß, in welchem die atmosphärische Luft durch eine besondere Vorrichtung ausgeschieden und durch eine Luftabblasvorrichtung ins Freie geblasen wird.

Die Imprägnierapparate wurden in den letzten 10 Jahren wesentlich vervollkommnet. Die Sättigung des Wassers geschieht neuerdings in 4 aufeinander folgenden Stufen. Jede Bruchgefahr bei den Flaschen ist jetzt vermieden. Bei diesen neuen RHENS-Apparaten findet man außer der Vierstufensättigung auch den Vorzug der mit der Sättigung verbundenen Luftausscheidung. Diese wird am vollkommensten durch die vorhin besprochene Rieselform erzielt, u. zw. durch die lange Berührungsdauer zwischen Wasser und der aufzunehmenden Kohlensäure. Bekanntlich wird die im Wasser enthaltene Luft durch Zuführung luftfreier Kohlensäure geradezu vollkommen ausgeschieden. Es ist nur wichtig, die ausgeschiedene Luft von der übrigen Kohlensäure zu trennen, sie muß also abgefangen und selbsttätig aus den Mischrunden entfernt werden. Eine derart erzielte Luftabscheidung ist ebenso sicher wirkend, wie eine gute Luftleere bei einer Vakuumentlüftung, ohne deren Nachteile — Wiederzutreten von Luft durch undichte Kolben und Stopfbüchsen — zu haben. Es ist daher notwendig, daß sich, wie es bei dem RHENS-Apparat der Fall ist, keinerlei bewegliche Teile innerhalb der eigentlichen Mischvorrichtung befinden. Mehrmaliges Umpumpen zum Zweck der Verbesserung ist also völlig überflüssig. Nur die zur Regelung des Wasserstandes notwendige Schwimmervorrichtung könnte die Möglichkeit zu Störungen bieten. Sie ist daher in einem vom Sammelkessel getrennten,

leicht zugänglichen Zylinder angebracht, so daß die Öffnung des Kessels nicht in Frage kommen kann. Nur mit solchen und ähnlich vollkommenen Imprägnierapparaten ist die Herstellung der gewaltigen Mengen an Mineralwasser- und Limonadenfüllungen zu bewältigen, wie sie heutzutage die besonders für Ausfuhr arbeitenden großen Brunnen und zahlreiche Großbrauereien in den Verkehr bringen. Auch große Mineralwasserfabriken können sie für ihr Tafelwasser und ihre Limonaden nicht entbehren. RHENS- u. s. w. Apparate werden gebaut von W. NOLL, Minden i. W., J. A. KNÖLLNER, Magdeburg, WINTERWERB, STRENG & CO., Mannheim-Käferthal.

Beim Abfüllen des Mineralwassers auf Flaschen ist, wie schon erwähnt, darauf zu achten, daß stets der erforderliche Überdruck über der unbewegten Wasserschicht vorhanden ist. Man setzt die Flasche auf den Teller einer Trittvorrichtung, preßt ihre Mündung, indem man den Hebel mit dem Fuß niederdrückt, fest gegen das Gummipolster des Abfüllhahns und öffnet diesen, worauf sich die Flasche zu $^2/_3$–$^3/_4$ füllt, bis die in der Flasche enthaltene Luft dieselbe Spannung besitzt wie die Gasschicht in der Maschine. Nun öffnet man mit einer sanften Drehung den am Abfüllhahn befindlichen kleinen Abblasehahn, worauf die Luft aus der Flasche entweicht und das Wasser aus dem Mischgefäß entsprechend nachfließt. Flaschen ohne Ringmundstück verschließt man mit Kork, u. zw. entweder mit Hilfe einer Korkmaschine oder mit Hand und Holzhammer. Der Kork wird mit gut verzinntem Bindedraht befestigt. Die Korke müssen vor dem Gebrauch durch Einweichen in kochendem Wasser gereinigt werden. Als Ersatz des Korkes wurden zunächst die Kugelflaschen eingeführt, in denen der Verschluß durch eine im Innern des Flaschenhalses befindliche Glaskugel bewirkt wird, die durch den Gasdruck gegen einen in einer Rille des Halses gelagerten Gummiring gepreßt wird. Die Kugelflaschen werden am besten mit Hilfe einer eigenen Maschine abgefüllt. Sie sind in Deutschland fast allgemein durch die Flaschen mit sog. „Patentverschluß" verdrängt worden.

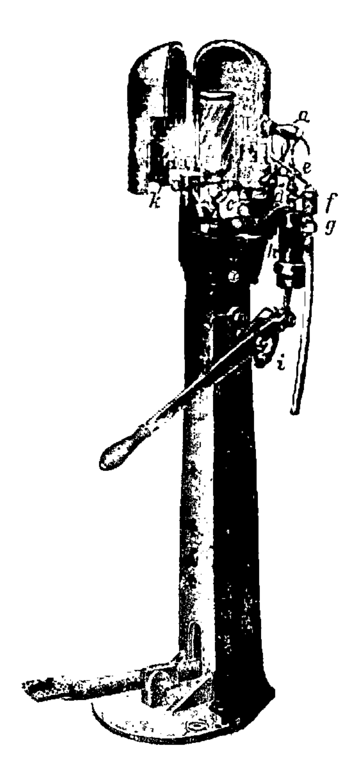


Abb. 237. Siphonfüller mit Saftpumpe von HERMANN LAUBACH, Köln-Ehrenfeld.

Die Siphonflaschen bestehen aus starkwandigen Glasflaschen, auf deren Hals eine Metallausstattung befestigt ist, die das Steigrohr trägt und die Ausschankvorrichtung enthält. Abb. 237 zeigt einen Siphonfüller der Firma HERMANN LAUBACH, Köln-Ehrenfeld.

Nachdem der Füller bei *d* mit dem Mineralwasserapparat verbunden ist, stellt man die Siphonflasche mit dem Kopf nach unten in den Füller und preßt die Flasche mit dem Fußtritt nach oben, so daß das Siphon-Auslaufröhrchen in das Mundstück bei *c* geführt wird. Durch Herunterdrücken des Hebels *k* öffnet sich das Siphonventil. Man drückt jetzt den rechten Knopf des Hebels *a* hinunter, wodurch Wasser in die Flasche fließt. Das Abblasen der Luft geschieht, indem man für einen Augenblick mit dem Hebel *a* auf den linken Knopf drückt. Wenn der Füller mit Saftpumpe versehen ist, so verbindet man den Stutzen *g* durch einen Gummischlauch mit dem Saftbehälter und pumpt nach Einstellen der Siphonflasche vor Eintritt des Wassers die gewünschte Menge Saft in den Siphon. Die Saftpumpe ist durch Verstellen der Schraube *i* auf eine Menge Saft bis 120 *g* einstellbar.

Außer den genannten Flaschen haben sich noch die Flaschen mit Schraubenverschluß und die sog. „Kronkorkflaschen" eingeführt. Bei jenen wird der Verschluß durch einen Hartgummistöpsel bewirkt, der ein Schraubengewinde trägt, das in ein entsprechendes, im Innern des Flaschenhalses angebrachtes Gewinde paßt. Die Kronkorkflaschen werden durch eine Blechplatte verschlossen, die an der Unterseite eine Korkeinlage mit Zinnblättchen trägt. Für beide Flaschenarten sind besondere Füll- und Verschlußmaschinen erforderlich.

Zu den Hilfsmitteln der Mineralwasserfabrikation gehören endlich die zur Reinigung der Flaschen erforderlichen Waschanlagen.

Die älteren Apparate bestehen aus einem Einweichbottich, der einen Bürstenapparat trägt. Hier werden die Flaschen von allen Seiten gewaschen und dann auf den Ausspritzapparat gesteckt, wo sie mit reinem Wasser ausgespritzt werden. An Stelle des Kastens verwendet man auch Einweichräder; die Bürstensysteme sind in vielfachen Ausführungen im Handel.

Viele dieser unentbehrlichen Einweichgeräte sind sehr verwickelt gebaut, vor allem die, bei denen gleichzeitig Nachspritzventile an den sich drehenden Rädern angebracht sind. Wegen der umständlichen Bauart sind sie häufigen Betriebsstörungen ausgesetzt, und ihre Instandhaltung ist daher kostspielig. Brauchbar und bewährt sind außer großen Einweichrädern neuartige, fahrbare, bequem zu entleerende Einweichwagen, die leicht zur Spülvorrichtung hingefahren werden können. Man öffnet zunächst den oberen, etwas unter der Oberkante liegenden Siebdeckel, der mit zwei gekröpften Bändern am Wagen so befestigt ist, daß er senkrecht am Seitenteil zu liegen kommt, und gleichzeitig verhindert, daß die Wagenhebelfeststellung unbefugt gelöst werden kann. Nun entfernt man den zweiten losen Siebdeckel, wobei ein Lattenholzboden sichtbar wird. Diesen Lattenboden stellt man nun mit Flaschen voll und legt den losen Siebdeckel auf die nach oben ragenden Mundstücke. Dieser Deckel wird von einer Feststellvorrichtung gehalten, um das Hochtreiben der Hohlkörper zu verhüten. Hierauf geschieht die Füllung des Kastens mit Wasser derart, daß das Wasser zuerst den Boden der Flaschen außen berührt, dann allmählich in die Höhe steigt und, am Mundstück angelangt, alle Flaschen zugleich vollfüllt, wodurch, falls trotz Aufmerksamkeit eine ölige Flasche miteingetaucht wurde, niemals die andern Flaschen innen beschmutzt werden können. Sobald das Wasser über den ersten Siebdeckel gestiegen und sauber befunden worden ist, wird auf diesem Deckel die zweite Flaschenschicht aufgestellt, alsdann der obere Siebdeckel geschlossen. Nachdem der Wagen bis oben mit Wasser gefüllt worden ist, findet das Einweichen statt, das je nach der Größe des Betriebes und der Zahl der vorhandenen Wagen bis zu einer Stunde und länger ausgedehnt werden kann. Nach beendetem Einweichen führt man den Wagen auf einen genügend weiten Ausguß und drückt die Wagenhebelfeststellvorrichtung nach unten. Jetzt hängt der Wagenkasten in seiner Mittelachse frei, und nun kann das Wasser durch Umkippen bis auf den letzten Rest entfernt werden. Dann versetzt man den Wagen in seine vorige Lage zurück und bringt die Flaschen in die Spülmaschine.

Durch diese neue Einrichtung wird Flaschenbruch vermieden, selbst bei heißem Wasser von 75°. Dieser Wärmegrad ist bei unten feststehenden Apparaten nicht anwendbar, da die Arbeiter dabei nicht arbeiten können. Während der Einweichzeit wird die Flasche derartig abgekühlt, daß sie beim Spülen, Nachspritzen, Füllen nicht platzt.

Zur äußeren und inneren Reinigung der Flaschen dienen Flaschenbürstmaschinen der verschiedensten Art.

Neuerdings sind die sog. bürstenlosen Flaschenreinigungsmaschinen sehr in Aufnahme gekommen. Als Reinigungsmittel dient eine verdünnte Lösung von Natronlauge im Spülwasser, vorheriges Einweichen der Flaschen ist nicht nötig. Die Leistungen sind gut, es sind 1500 bis 8000 Flaschen stündlich zu schaffen, bei aufmerksamer Bedienung sind die Flaschen völlig frei von Schmutz und besonders von Kleinlebewesen jeder Art. Alle Behälter, die sich in einer gut gebauten Spritzmaschine dieser Art befinden, müssen leicht beweglich sein, herausgenommen und gründlich gereinigt werden können. Die Flaschenhalter in solchen Spritzmaschinen werden durch die Wirkung der Wasserstrahlen immer von selbst reingehalten. Nur muß die Rohrleitungsausrüstung von allen Seiten und durch einfache Verschlüsse, die leicht geöffnet und geschlossen werden können, und rasch zu reinigen sein. Das Wichtigste aber ist, daß die Düsenrohre auch während des Betriebes gereinigt werden können, ohne daß die Arbeitsweise gestört wird. Solche bürstenlose Maschinen liefern die Firmen J. A. KNÖLLNER, Magdeburg, GEBR. SCHÄFFLER, Berlin, ENZINGER UNION-WERKE, Mannheim.

Große Fortschritte sind in den letzten Jahren an den Abfüll- und besonders Verkorkmaschinen (für Kronkorke) erzielt. In jedem einigermaßen großen Betriebe findet man die Rundfüller, bei denen das Drehen der zu füllenden Flaschen so eingerichtet ist, daß auch mehrere Arbeiter leicht und sauber Hand in Hand arbeiten können. Bei neuen und größeren Anlagen werden die Flaschen mittels Preßluft eingehoben und heruntergelassen. Dadurch wird Flaschenbruch vermieden, und die Füllung geht vollkommen ruhig ohne Schäumen und Kohlensäureverluste vor sich. Durch geeignete Vorrichtungen wird eine richtige und gleichmäßige Füllhöhe gewährleistet. Rundfüller liefern z. B. W. NOLL, Minden, WINTERWERB, STRENG & CO., Mannheim-Käferthal, ORTMANN & HERBST, Hamburg.

In den größten Betrieben hat man jetzt wohl allgemein eine Zusammenstellung neuartiger Apparate, die die Arbeit am laufenden Band, die sog. „Fließarbeit“, ermöglichen.

Die dazu verwendeten Maschinen arbeiten nach dem Gegendruck-Füllverfahren. Die Füllverschlüsse, Steuervorrichtungen müssen, um sich dauernd haltbar zu erweisen, aus bester Phosphorbronze hergestellt sein, die Sammelkessel aus starkem Kupferblech, innen mit reinem, völlig bleifreiem Bankazinn verzinnt; Betriebsdruck 7 *Atm.* Die Flaschenträger stehen unter Wirkung langer, biegsamer und widerstandsfähiger Druckfedern, wodurch vollkommen dichte Anpressung der Flaschen, auch bis 7 *Atm.* Druck, gewährleistet wird. Die Füllverschlüsse werden selbsttätig in Betrieb gesetzt

und lassen sich bei etwaigem Flaschenbruch sofort abstellen Die verschiedenen Flaschengroßen, u zw von $^1/_4$–1 *l*, lassen sich leicht und rasch einstellen Die Fullung der Flaschen geht ruhig vor sich, ganz besonders leicht und sicher dann, wenn an den Sattigungsvorrichtungen Überdruckanlagen angebracht sind Die Schutzbekleidung lauft rundherum so daß die Bedienungsleute vollkommen geschutzt sind Die Verschließmaschinen sind an Tischen angebracht, die sich drehen und ein vollkommen ruhiges, stoßfreies Arbeiten ermoglichen Durch Druckwasser-Ausgleichvorrichtung wird ein ganz gleichmaßiges Aufpressen der Kronkorke erreicht, auch wenn Abweichungen in der Flaschenhohe bis 25 *mm* vorkommen Die Verschlußtrommel ist ortsfest gelagert und nimmt nicht im geringsten an der Auf- und Abwartsbewegung des Verschließkopfes teil Hierdurch wird ein vollkommen ruhiges Arbeiten der Verschließmaschine erzielt. Die Fließarbeit wird dadurch ermoglicht, daß die einzelnen Teile der Gesamtvorrichtungen durch Plattenforderwerk, u zw. regelrecht und fehlerlos mit 1 *m* Zuforderung und 1 *m* Fortschaffung betatigt werden. Die Zufuhr und Abfuhr der Flaschen erfolgt durch Sterne, ihr Antrieb durch weich arbeitende Reibungskuppelung Sobald etwa eine Hemmung in der Flaschenbewegung eintritt. erfolgt selbsttatiges Ausschalten Mit Ausnahme von Kugelflaschen, fur die es besondere Full- und Verschlußvorrichtungen gibt, konnen samtliche Flaschenarten verwendet werden

Den Übergang von den natürlichen zu den künstlichen bilden die sog. ***„halbnatürlichen" Mineralwässer,*** deren Wesen darin besteht, daß ihre Zusammensetzung sich zwar der Hauptsache nach der eines naturlichen Mineralwassers anschließt, daß sie aber infolge des Gehalts an störenden Nebenbestandteilen bzw. infolge eines Mangels an gewissen Bestandteilen mehr oder minder tiefgreifenden Veränderungen unterzogen werden müssen, um schließlich als Tafel- oder Luxusgetränke bzw. als gesundheitfördernde Erfrischungsgetränke auf den Markt zu kommen. Vielfach ist es ein gewisser Gehalt an Eisen bzw. Mangan, der in den Flaschen unappetitliche und mißfarbige Niederschläge bilden würde, wenn er nicht vor der Verwendung des Wassers entfernt würde. Von solchen Enteisenungsanlagen war schon oben die Rede; im großen wird die Enteisenung auch vielfach in der Weise vorgenommen, daß man das Wasser in großen Sammelbecken in flacher Schicht der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzt. Die Behälter sind mit Leinen überzogen. Der Luftzutritt in den Raum erfolgt durch Offnungen in der Wand, welche mit Watteschichten ausgekleidet sind, die durch Drahtnetze festgehalten werden. Es sind auch Enteisenungsanlagen, die mit ozonisierter Luft arbeiten, im Betrieb. Diese Anlagen haben zugleich den Vorteil, daß das Wasser dadurch keimfrei gemacht wird. Nach der Enteisenung müssen solche Wässer natürlich filtriert und auf gewohnlichen Mineralwasserapparaten mit Kohlensäure versetzt werden Vielfach setzt man diesen Wässern auch Salz zu. Inwieweit solche Wässer dann noch mit dem Namen „natürliche Mineralwässer" bezeichnet werden konnen, ist eine noch immer nicht zur Zufriedenheit gelöste Streitfrage. Es gelten dafür jetzt im allgemeinen die sog. „Nauheimer Beschlüsse" vom Jahre 1911, wonach das Wesen des Wassers hinreichend gekennzeichnet werden muß. Es muß also beispielsweise heißen: „naturliches Mineralwasser, mit Kohlensaure versetzt" oder „Tafelwasser aus natürlichem Mineralwasser, enteisent und mit Kohlensäure versetzt" u. s. w. Natürliche Wässer, welche Zusatze von Salzen erfahren, müssen als „künstliche" Mineralwässer bezeichnet werden. Den Typus eines solchen Wassers bildete das Apollinariswasser, das nach seiner ursprünglichen Natur unter die warmen alkalischen Säuerlinge eingereiht werden mußte. Da das Wasser indessen enteisent und dann mit 1 *g* Kochsalz pro *l* versehen und endlich mit Kohlensäure übersättigt wurde, war es als ein künstliches Mineralwasser zu bezeichnen. Zu den halbnatürlichen Mineralwässern zählen neben einer Reihe sog. „Harzer Sauerbrunnen" auch das Juliushaller Wasser, welches aus der Juliusquelle in Harzburg hergestellt wird, das Glashäger Mineralwasser, ferner der Gerolsteiner Sprudel, der Oberlahnsteiner Viktoriabrunnen, das Rhenser Wasser u. a. m. Die kommenden gesetzlichen Bestimmungen werden in Deutschland Klarheit über die Bezeichnung schaffen.

Die ***natürlichen Mineralwässer*** werden neuerdings nach E. HINTZ und L. GRUNHUT auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Beschaffenheit in folgende große Gruppen eingeteilt, von denen im nachstehenden nur die hauptsächlichsten Merkmale angegeben sind:

1. Einfache warme Quellen (Akratothermen, Wildbäder). Temperatur über 20°. Gelöste Bestandteile im *l* weniger als 1 *g*, arm an Kohlensäure (Badenweiler, Gastein, Ragaz-Pfäfers, Schlangenbad, Warmbrunn, Wildbad).

2. Einfache Säuerlinge. Reich an Kohlensäure; im *l* weniger als 1 *g* gelöste Bestandteile (Brückenau, Charlottenbrunn, Pyrmonter Säuerling).

3. Erdige Säuerlinge. Mehr als 1 *g* Kohlensäure und mehr als 1 *g* gelöste feste Stoffe, vorherrschend Hydrocarbonat-, Calcium- und Magnesiumion (Altheide, Nauheimer Ludwigsbrunnen, Wildungen).

4. Alkalische Quellen. Mehr als 1 *g* gelöste feste Stoffe, vorherrschend Hydrocarbonat- und Natriumion. *a)* Rein alkalische mit sehr geringem Gehalt an Chlor und Sulfation (Fachingen, Gießhübl, Preblau). *b)* Alkalisch-muriatische mit wesentlichem Gehalt an Chlorion (Ems, Nieder- und Oberselters). *c)* Alkalisch-salinische mit wesentlichem Gehalt an Sulfation (Bilin). *d)* Alkalisch-muriatisch-salinische mit wesentlichen Mengen Chlor- und Sulfation (Bertrich, Karlsbad, Rhens, Tarasp). *e)* Alkalisch-erdige mit viel Natrium- und Erdalkaliion (Krondorf, Neuenahr).

5. Kochsalzquellen (muriatische Quellen) enthalten in 1 *kg* mehr als 1 *g* feste Stoffe, darunter überwiegend Chlor- und Natriumionen. *a)* Reine Kochsalzquellen (Harzburg, Ischl, Kolberg, Nauheim, Reichenhall, Salza, Wiesbaden). *b)* Erdmuriatische Kochsalzquellen (Suderode, Suhl, Thale). *c)* Alkalische Kochsalzquellen (Aßmannshausen, Liebenzell). *d)* Alkalisch-salinische Kochsalzquellen (Aachener Sebastiansprudel). *e)* Erdige Kochsalzquellen (Homburg). *f)* Salinische Kochsalzquellen, auch Sulfation enthaltend (Hohenecker, Ludwigsburger Heilquelle). *g)* Sulfatische Kochsalzquellen mit Erdalkaliionen in wesentlicher Menge (Kissingen, Pyrmonter Salztrinkquelle, Salzschlirf).

6. Bitterquellen, in 1 *kg* mehr als 1 *g* gelöste feste Stoffe enthaltend, unter deren Anionen Sulfation vorwaltet. *a)* Reine Bitterquellen, frei von Chlorion oder sehr arm daran (Herzfeld, Lippspringe, Saidschitz). *b)* Muriatische Bitterquellen mit wesentlichen Mengen von Chlorion (Grenzach, Baden bei Zürich, Boll in Baden, Budapest, Püllna, Friedrichshall).

7. Eisenquellen, mehr als 0,010 *g* Ferri- oder Ferroion in 1 *kg* enthaltend. *a)* Eisencarbonatquellen (Alexisbad, Flinsberg, Steben). *b)* Erdige Eisencarbonatquellen (Langenschwalbacher Weinbrunnen, Marienbader Rudolfsquelle, Liebenstein). *c)* Alkalische Eisencarbonatquellen (Kudowa, Elster, Franzensbad, Marienbader Kreuzbrunnen und Ferdinandsbrunnen, Reinerz). *d)* Muriatische Eisencarbonatquellen (Salzhausener Stahlquelle). *e)* Eisencarbonatbitterquellen (Driburger Hauptquelle, Pyrmonter Hauptquelle). *f)* Vitriolquellen mit keinem oder wenig Hydrocarbonation (Roncegno, Alexisbader Selkebrunnen, Levico).

8. Schwefelquellen, enthaltend Hydrosulfidion, daneben gegebenenfalls Thiosulfation und freien Schwefelwasserstoff (Weilbach, Oldesloe, Herkulesbad, Aachen, Nenndorf, Ischl, Baden bei Wien).

Bei der Fassung der Quellen ist darauf zu achten, daß das Wasser auf keinen Fall durch Oberflächenwasser oder Luftkeime verunreinigt werden kann. Es wird daher neuerdings meistens die Fassung auf den gewachsenen Fels zu vertiefen gesucht, und die Mündungsbassins werden durch Glasbedeckung geschützt.

Das Abfüllen der natürlichen Mineralwässer geschieht zweckmäßig unter Entfernung der Luft durch Kohlensäure. Einfacher Korkverschluß bildet stets eine Quelle von Verunreinigung, man verwendet deshalb jetzt ausschließlich Kronkorke mit Zinnblättchen als Einlage.

Literatur: B. M. LERSCH, Hydrochemie. Bonn 1870. — B. HIRSCH und P. SIEDLER, Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer. 3. Aufl., Braunschweig 1897. — E. LUHMANN, Die Mineralwasserfabrikation. Halle 1904. — G. HELL, Die pharmazeutische Nebenindustrie. Berlin 1910. — EVERS, Der praktische Mineralwasserfabrikant. Düsseldorf 1905. — M. WENDER, Praktische Anleitung zur Fabrikation kohlensaurer Getränke. Berlin 1898. — DIETRICH und KAMINER, Handbuch der Balneologie. Leipzig 1916. — Deutsches Bäderbuch. Leipzig 1907. *W. Lohmann (P. Siedler).*

Mirion (ALPINE CHEM. A. G., Kufstein) ist Hexamethylentetramindijodidgelatinat mit 1,7% Jod. Gelbe, nach Jodoform riechende Flüssigkeit. Anwendung bei Tuberkulose, Lues, Gicht, intravenös, subcutan und intramuskulär. Ampullen zu 3—5 cm^3.

Dohrn.

Mischen ist das mittels Durcheinanderbewegung erfolgende Nebeneinanderlagern kleiner und kleinster Teilchen beliebig vieler verschiedenartiger Stoffe, derart, daß das durch die Operation entstehende Körpergebilde, das Gemisch oder Gemenge, eine möglichst einheitliche Gesamtheit bildet. Ein Kriterium für gut durchgeführtes Mischen ist daher das gleichmäßige Aussehen des Mischprodukts. (Berechnung von Mischungen s. *Chem.-Ztg.* **1919**, 786; Graphische Berechnung ebenda **1920**, 241, 452).

Das Mischen kann erfolgen mittels Durcheinanderwerfens kleiner Partien des Mischgutes (z. B. durch Schütteln oder Schaufeln) oder mittels Durchgleitenlassens eines Mischwerkzeugs in gleichmäßiger Bewegung durch dasselbe, d. h. durch Rühren, oder mittels energischen Durcheinanderpressens und Ziehens des Mischgutes, d. h. durch Kneten. Dieses letzte Verfahren muß bei sehr elastischen Körpern, wie

Kautschuk und einer Anzahl mit wenig Flüssigkeit gemischter Körper stattfinden (Bereitung von Teig, Bd. V, 711).

Man mischt:

1. feste Körper untereinander (Mischen, Rühren).
2. pastenförmige, zähkonsistente und elastische Massen (Kneten).
3. Flüssigkeiten untereinander und mit Körpern anderer Konsistenz (Rühren).
4. Gase und Dämpfe untereinander und mit Körpern anderer Konsistenz.

In demselben Maße, wie der Unterschied im Aggregatzustande der Mischungsbestandteile infolge der besonderen Verhältnisse an Bedeutung verliert, nähern sich auch die Arbeitsweisen der einzelnen Gruppen.

Jeder Mischungsvorgang beruht auf einer zweckentsprechenden Bewegung der einzelnen Teilchen des Mischgutes. Die primitivste Art des Mischens geschieht durch Übereinanderschichten des Mischgutes zu einem flachen Haufen und Schaufeln desselben von Hand bei querdurch erfolgendem Abstechen an eine zweite Stelle. Das typische Beispiel ist die Mischung von Zement mit Sand.

Wird das Mischen durch Bewegen von Flächen im Mischgut gegen eine feste Grundfläche erstrebt, so weicht das Mischgut teils aus, teils wird es zusammengepreßt. Durch häufiges Wiederholen des Vorgangs wird das Ziel erreicht.

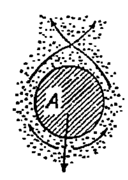


Abb. 238. Schema des Mischvorgangs mittels Rührstabes.

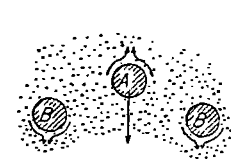


Abb. 239. Schema des Mischvorgangs mittels sich gegeneinander bewegender Stäbe.

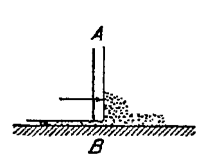


Abb. 240. Schema des Mischvorgangs durch schiebende Bewegung.

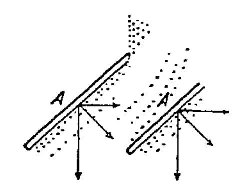


Abb. 241. Schema des Mischvorgangs durch schiebende Bewegung schräger Flächen.

Ist die sich bewegende Flächenform von kreisförmigem Querschnitt (Abb. 238[1]), so wird bei entsprechender Geschwindigkeit von *A* das Mischgut auseinandergetrieben, derart, daß seine ausweichenden Teile den Körper *A* umströmen und die gebildeten Ströme in der Pfeilrichtung (s. Abb. 238) wieder zusammenprallen, wodurch ein mehr oder minder gutes Durchdringen erzielt wird. Der gleiche Vorgang tritt bei jeder anderen Gestalt des Gegenstands *A* ein.

Wird das Mischgut, welches in geringem Grade der Bewegung von *A* folgt, durch feststehende Stäbe *B* (Abb. 239) in ihr gehemmt, so tritt eine ähnliche Wirkung, wie durch *A* hervorgerufen wird, ein, jedoch in entgegengesetztem Sinne, wodurch die Mischwirkung des sich bewegenden Rührwerkzeugs *A* erhöht wird.

Bewegt sich eine Flächenform *A* (Abb. 240) entlang der Unterstützungsfläche *B* durch das in dünner Schicht gelagerte Mischgut, so wird dieses durch die Reibung seiner Teilchen untereinander einerseits und diejenige seiner Unterstützungsfläche andererseits gehindert, der Bewegung völlig zu folgen. Es häuft sich vor dem Rührinstrument auf, bis die Häufung auseinanderfällt. Durch dieses teilweise Vorwärtsbewegen und teilweise Umschichten wird ein Durcheinanderbewegen der Teilchen des Mischgutes herbeigeführt, ganz ähnlich demjenigen, das beim Umschaufeln erfolgt. Auf diesem Prinzip beruhen Einrichtungen zum Mischen von körnigen Stoffen, in der Weise, daß mehrere schmale Flächen schräg gegen die Bewegungsrichtung gestellt sind (Abb. 241). Das Mischgut wird in Streifen gehäufelt, welche durch später folgende gleiche Rühreinrichtungen vorwärts oder auch rückwärts geschoben werden.

I. Mischen fester trockener Körper.

A. Periodisches Mischen.

a) Mischschächte. Eine unvollkommene Art des Mischens ist das Einwerfen des Mischgutes in mit Prallflächen versehene Mischschächte, die für die Herstellung von Betonmasse hie und da Verwendung finden.

b) Sackmischer finden Anwendung, wenn eine sehr schonende und doch intensive Mischung von Pulvermaterial erfolgen soll, z. B. beim Mischen von Explosivstoffen.

[1] Diese sowie ein Teil der folgenden schematischen Zeichnungen sind dem Buch von H. Fischer, Mischen, Kneten und Rühren, entnommen.

Der Sackmischer (Abb. 242) besteht aus einem konischen Sack aus Tuch oder dunnem Leder, dessen oberes weiteres Ende mittels eines Rahmens im Mischgefaß festgehalten wird. An der Innenseite der Sackspitze ist eine Schnur angebracht, welche uber Rollen lauft und in einem Handgriff endet. Durch Ziehen und Loslassen der Schnur wird das Sackende auf und ab bewegt. Ein Anschlag verhindert ein zu scharfes Abwartsziehen. Andererseits ist der Sack derart aufgelegt, daß er, zwecks Entleerung, mittels der Schnur entsprechend hochgezogen und direkt umgestülpt werden kann.

Das gemischte Material läuft nach Entfernung eines Stopfenverschlusses aus dem trichterartigen Ende des Mischgefäßes aus.

c) Mischtrommel. Sehr wirksam ist das Mischen fester trockener Körper in der Mischtrommel. Ihre Innenwandung darf jedoch nicht zu glatt sein, da bei ihrer langsamen Drehung das Mischgut vermöge seiner Reibung an der Wand der Trommel mit emporsteigen soll, bis sein Böschungswinkel überschritten ist (Abb. 243), ein Vorgang, bei welchem in zu glatten Trommeln ein Gleiten des Mischgutes erfolgen würde. Ist der Böschungswinkel überschritten, so fällt in kontinuierlicher Wiederholung der oberste Teil des Mischgutes herab. Bei etwas rascherem Drehen der Trommel bewegt sich das sich von der Trommelwand loslösende Mischgut im Wurfbogen durch die Trommel und fällt in mehr oder weniger weitem Abstande

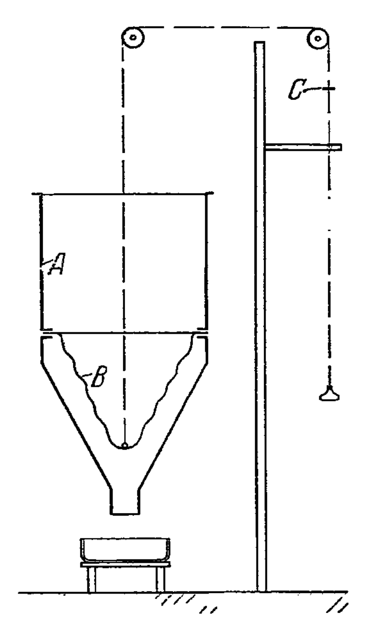


Abb. 242. Sackmischer
A Mischgefaß; *B* Sack; *C* Anschlag.

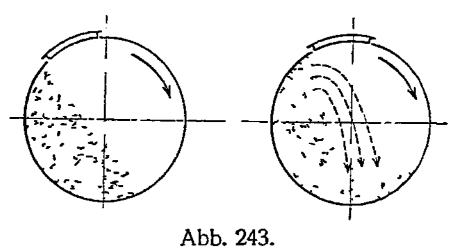


Abb. 243.
Vorgang in der Mischtrommel.

von seinem früheren Ort nieder. Steigert man die minutliche Umdrehungszahl der Trommel über $n = \frac{42}{\sqrt{D}}$ (D = Trommeldurchmesser), so hört die Wurfbewegung auf, und das Arbeitsgut bildet ein zusammenhängendes Band, gewissermaßen eine Auskleidung der Trommel, welche sich mit letzterer dreht. Die günstigste Umdrehungszahl zur Erzielung eines wirksamen Wurfbogens ist $n = \sqrt{D} = 32$ bis 35 (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1904**, 438).

Das Mischen in den Trommeln findet infolge der Art der Bewegung naturgemäß nur in dem jeweiligen Querschnitt statt, weshalb man die Trommeln im allgemeinen im Verhältnis zum Querschnitt sehr kurz macht. Besonders vorteilhaft erweist es sich, den Trommeln einen kreisrunden, einen quadratischen, 6eckigen oder 8eckigen Querschnitt zu geben. Als vorzügliches Mittel, den ganzen Trommelinhalt zu Durcheinanderbewegungen auch in der Querachse zu bringen, erwies sich das Diagonalstellen der Trommeldrehachse zum Längsschnitt der Trommel, wodurch das Mischgut wechselnd von einer in die andere Richtung geworfen wird.

In ähnlicher Weise wirken die Kugelmühlen mit schräg gelagerter Achse (vgl. Dragiermaschine, Bd. V, 460, Abb. 251).

Die meisten Konstruktionen der Trommelmaschinen besitzen den Nachteil einer ungünstigen Entleerung, welche durch häufig zu klein angebrachte Türen erfolgt. Vielfach ist zum Entfernen des letzten Restes Mischgut aus der Trommel ein Hin- und Herdrehen derselben gebräuchlich, ohne daß es völlig zum Ziele führt.

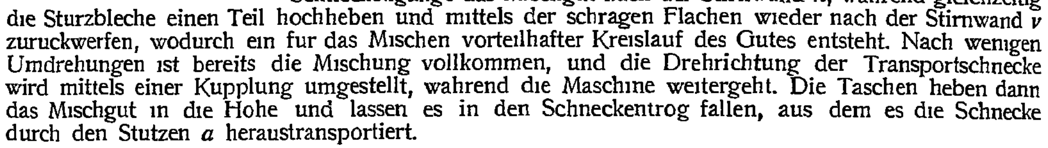
Praktisch glücklich gelöst ist die Füllung und Entleerung bei der MÜHLAUschen Mischtrommel, *D. R. P.* 29183 (Abb. 244).

In der Mitte der Trommel t, welche an den Wänden mit schaufelartigen Leisten b versehen ist, befindet sich die Förderschnecke s, welche mit ihrem Kasten über den Boden der Trommel herausragt. Dieser ist im Innern der Trommel offen und kann so gedreht werden, daß seine Öffnung entweder nach oben oder nach unten gerichtet ist. Bei der Beschickung wird die offene Trogseite nach unten gedreht, bei der Entleerung nach oben. Die Schaufeln b lassen das Mischgut in den Trog fallen, und die Schraube s fördert es nach außen.

Abb. 244. Schnitt durch die MÜHLAUsche Mischtrommel.

Eine Maschine dieser Gruppe ist die bekannte Universal-Mischmaschine System „Farbwerke Höchst“ der AKTIEN-MASCHINENBAU-ANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt, welche in Abb. 245 wiedergegeben ist.

Sie besteht aus einem auf Rollen rotierenden Zylinder, in dessen innere Mantelwände Schneckengänge t eingebaut sind, die an der Stirnwand h in Taschen g endigen. Außerdem sind mehrere Sturzbleche c mit schrägen, der Transportrichtung der Schnecken entgegenstehenden Flächen d angeordnet. Durch die Fördereinrichtung gelangt das Mischgut bei e mittels der Transportschnecke s in das Innere der Maschine, die bis etwas über die Hälfte angefüllt werden kann. Rotiert die Maschine, so transportieren die Schneckengänge das Mischgut nach der Stirnwand h, während gleichzeitig die Sturzbleche einen Teil hochheben und mittels der schrägen Flächen wieder nach der Stirnwand v zurückwerfen, wodurch ein für das Mischen vorteilhafter Kreislauf des Gutes entsteht. Nach wenigen Umdrehungen ist bereits die Mischung vollkommen, und die Drehrichtung der Transportschnecke wird mittels einer Kupplung umgestellt, während die Maschine weitergeht. Die Taschen heben dann das Mischgut in die Höhe und lassen es in den Schneckentrog fallen, aus dem es die Schnecke durch den Stutzen a heraustransportiert.



Die Maschinen finden ausgedehnte Anwendung in der Farbstoffindustrie, der Düngemittelfabrikation, der Zementindustrie sowie in der Kraftfuttermittelfabrikation.

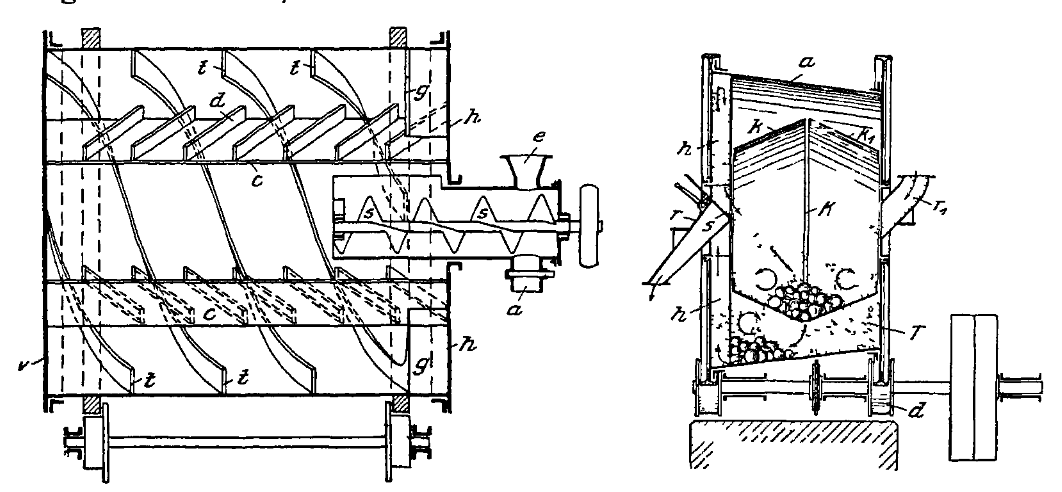


Abb. 245. Mischmaschine System „Farbwerke Höchst“ der A.-G. MASCHINENBAUANSTALT VORM. VENULETH & ELLENBERGER, Darmstadt.

Abb. 246. Schnitt durch die Mischmühle Prosper von GEBR. BURBERG, Mettmann.

Es sind in diesen Industrien Maschinen in allen Dimensionen in Gebrauch bis zu solchen, welche 6 m^3 auf einmal zu mischen gestatten.

Die beste Ausnutzung des wirksamen Querschnittes der Trommel zu Mischzwecken erstreben die doppelkonischen Formen. Deren Wirksamkeit wird von den DRAISWERKEN, Mannheim-Waldhof, bei einem Typ durch Anbringen von Wandschaufeln und bei anderen Typen mittels Stahlkugeln erhöht.

Das Prinzip der doppelkonischen Trommel verwenden auch die Mischmühlen Prosper, System DUISBURG (*D. R. P.* 255 139), von GEBR. BURBERG, Mettmann.

Diese konischen Trommeln werden mittels Friktionsrollen d (Abb. 246) bewegt und besitzen an den Stirnseiten angebrachte, gleichfalls konische, gerippte Kegelringe $k k$, die einen Raum, der

Kugeln enthalten kann, einschließen. Das Mischgut wird durch den steilstehenden Aufgabetrichter r^1 in diesen Raum eingetragen und gelangt durch den schmalen Raum zwischen den Kegelringen *K* in die gleichfalls mit Kugeln beschickte Trommel *T*, wo es der durch Aufschlagen der Kugeln auf die Kegelringe bewirkten intensiven Misch- und Mahlwirkung ausgesetzt wird. An der tiefsten Stelle der äußeren Trommel *T* befinden sich zwischen einem dritten Boden die Schöpfer *h*, die das Material, welches durch den Zwischenraum der Kegelringe in die Trommel gelangt, schöpfen. Öffnet man den Schieber *S*, so fließt das fertige Gut nicht mehr in die Trommel zurück, sondern durch Rohr *r* nach außen.

Das Material fällt fortlaufend nach der Mitte zusammen und wird auch von den Kugeln besser in seiner Gesamtheit gefaßt als bei Verwendung horizontaler Wandungen. Die Mischtrommel von RAPS sowie verschiedene andere besonders zur Herstellung von Mischdünger geeignete Vorrichtungen sind Bd. IV, 51 ff. beschrieben.

d) Mischer mit rotierenden Werkzeugen. Um den verhältnismäßig hohen Kraftverbrauch der rotierenden Mischer zu verringern, wendet man in geeigneten Fällen feststehende Mischer mit rotierenden Mischwerkzeugen an, welche eine rührende Wirkung ausüben (vgl. Bd. VI, 77, Abb. 23). Rührer für ähnliche Zwecke von besonderer durchbrochener Form der Schneckenflügel weisen die Mischtrommeln von KOCH und GEISSLER auf (*Chem.-Ztg.* **1919**, 843).

B. Kontinuierliches Mischen.

Für viele Fabrikationszwecke ist es vorteilhaft, das periodische Mischen durch ein kontinuierliches zu ersetzen, bei welchem das beständig den Mischapparat verlassende Mischgut durch im richtigen Prozentsatz kontinuierlich zugeteilte Mengen der zu mischenden Körper ersetzt wird. Dafür sind viele Systeme von Speisern gebräuchlich. Solche müssen sich auch während des Betriebes so einstellen lassen, daß die zu beschickende Maschine stets nur so viel Mischgut erhält, wie sie verarbeiten kann.

Die Speiser werden gewöhnlich an den Ausläufern von mit Schieberregulierungen versehenen Sammelbehältern angebracht und durch Schurren oder Rohre mit der zu beschickenden Maschine verbunden.

1. Zuteilmaschinen.

a) Trichterförmige Speiser. Die einfachste Methode der Zuteilung beruht darauf, der in einem mit Blech ausgeschlagenen großen Trichter (mit Neigungswinkel der Flächen von 60° gegen die Horizontale) oder in einer groß dimensionierten Blechröhre hoch aufgeschichteten Materialmischung beständig neue Mengen der zu mischenden Körper von oben zuzuführen und vom untersten Ende das im Mischungsverhältnis angesammelte Material fortzunehmen. Ein geringer Feuchtigkeitsgehalt veranlaßt bei diesen Trichtern leicht Stauungen, weshalb man ihren untersten Teil in einen Schütteltrichter ausmünden läßt, welcher häufig mit Alarmvorrichtungen versehen ist, die ein Leerwerden des Haupttrichters melden.

b) Schub- und Stoßspeiser. Schubwagenspeiser sind charakterisiert durch einen mittels verstellbarer Hubscheibe bewegten Wagen, der bei jedem Vorschub eine bestimmte Menge Mischgut aus dem Zuführungsbehälter abstreicht.

Pendelspeiser. In einem geschlossenen Gehäuse schwingt eine durch Riemenscheibe unter Vermittlung von Zahnrad und Kurbelgetriebe bewegte Schurre hin und her.

Stoßschuh. Ein an Lenkern aufgehängter gußeiserner Schuh wird durch eine Feder an einen Prellbock gedrückt. Dieser Schuh wird bei jedem Umlauf der Daumenwelle zurückgeschoben und darauf von der Feder gegen den Prellbock gestoßen, wodurch das Mischgut nach dem Auslauf des Schuhs gefördert wird.

c) Böschungswinkelspeiser. Das Flügelrad schaufelt die konstant sich bildende und mittels Schiebers *c* (Abb. 247) regulierbare Böschung vorwärts in die Rinne *e*. Genauer läßt sich die Zuteilung mittels der durch Abb. 248 veranschaulichten Abstreifung der Böschung auf einem rotierenden Teller regulieren.

Durch die Mundung des Vorratsbehälters a gelangt das Material auf den Teller b Mittels des vertikal verschiebbaren Rohrstucks c laßt sich die von seinem äußersten Rande aus auf dem Teller b gebildete Boschung regulieren. Bei der Drehung des Tellers um seine vertikale Achse streift der einstellbare Abstreifer d einen Teil der Boschung ab und drangt ihn uber den Rand des Tellers hinaus Infolge der sich stets erneuernden Boschung streift der Abstreifer fur jede Tellerdrehung gleiche Mengen des Materials ab.

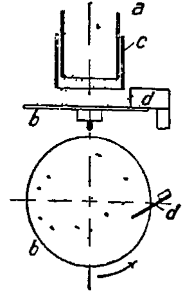


Abb. 248. Schnitt durch einen Drehteller mit Abstreifer

Ausgedehnte Anwendung findet der Rüttelschuh (Abb. 249). Unter der Mundung des Trichters a befindet sich der Schuh s, welcher aus Sohle und 3 Seitenwanden besteht. Er ist beweglich und mittels des Bolzens b und des Riemens c nachstellbar aufgehangt. Durch Schlagrad und Feder wird er in waagrechter Richtung gerüttelt, so daß er je nach der Verwendungsart 60 – 180 Erschutterungen macht. Durch diese wird die vom unteren Rande des Trichters a ausgehende Boschung zerstort, so daß das sich ausbreitende Arbeitsgut auf der geneigten Sohle des Ruttelschuhs allmahlich der Abfallstelle zugleitet Ausfuhrungsformen des Ruttelschuhs (Schutteltrichters) sind ersichtlich aus Bd **IV**, 469, Abb 278. Moderne Typen mit Hubscheibe liefert das KRUPP-GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau

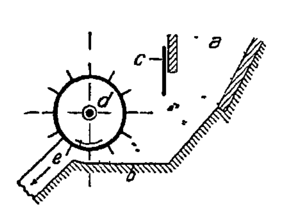


Abb 247 Schnitt durch eine Zuteilungsvorrichtung mittels Flugelrades

c) Mit beweglichen Flächen arbeitende Zuteileinrichtungen. Die einfachste derartige Vorrichtung (Abb. 250) benutzt ein über Walzen gespanntes endloses Band w, welches sich unter dem das Material enthaltenden Trichter in der Pfeilrichtung bewegt. Beim Stillstand des Bandes hindern die am unteren Rande des Trichters entstehenden Böschungen das Ausfließen des Arbeitsgutes. Bei Bewegung des Bandes in der Pfeilrichtung entsteht an Stelle der Böschung eine Schicht des Materials auf dem Bande, deren Dicke von der Stellung des Schiebers s abhängt.

An Stelle des Bandes läßt sich eine großere tellerartige Scheibe verwenden, deren Drehachse seitlich vom Trichter liegt (*D. R. P.* 36039). In beiden Fällen lassen sich mehrere Trichter nebeneinander anbringen. An Stelle der bewegten geraden Fläche konnen drehbare Walzen treten.

Am Zulauftrichter dieser Maschine ist ein Schieber vorgesehen, durch den der Spalt über der Trommel erweitert oder verengt werden kann. Das wie ein endloses Band ablaufende Gut wird durch einen Abstreifer von der Trommel abgeschoben und durch ein Rohr in die Mischmaschine geleitet, in der es mit den von den anderen Trommeln abgeteilten Stoffen gemischt wird. Statt der glatten Walzen können auch Fächerwalzen verwendet werden, deren Fächer so tief sein können, daß sie direkt als Gemäß dienen (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1885**, 859) Bei derartigen Walzen von KRUPP läßt sich die Fordermenge durch eine mittels Zahnstangen oder Gewichtshebel einstellbare Klappe regeln.

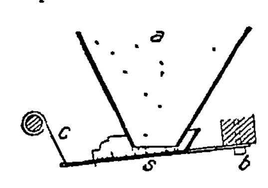


Abb. 249 Schema eines Ruttelschuhs

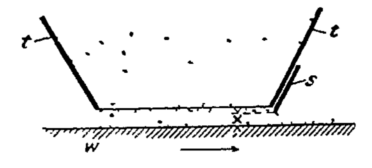


Abb. 250 Zuteilungsvorrichtung mittels endlosen Bandes.

2 Kontinuierliche Mischmaschinen.

a) Mit schneckenartigen Werkzeugen. Eine gute Mischwirkung übt die als Transportmittel so wichtige Schnecke aus. Sie wirft das Material durcheinander und bewegt es gleichzeitig in der Achsenrichtung vorwärts. Es schiebt dabei (Abb. 251) die Schnecke s das Gut teilweise über den Boden der Rinne a hinweg. Infolge der Reibungswiderstände am Boden der Rinne sammelt sich das Gut hoch auf, überstürzt sich und fällt wieder vorn auf die Rinnensohle. Teilweise wird das Gut auch durch die Reibung an den Schraubenflächen selbst emporgehoben, um dann abzustürzen. Da die Gänge der Schraube die Rinnenwand nicht berühren, bleibt im Zwischenraum x ein Teil des Gutes liegen und wird nur durch Berührung mit neuem Material zum Teil fortgeschoben. Man ist geneigt, diesen

Umstand als Fehlerquelle beim Mischen mit der Schnecke zu betrachten (H. FISCHER, S. 79). Praktisch fällt aber dieser Mangel nicht ins Gewicht; es lassen sich mit Hilfe der Schnecke fehlerfreie Gemische erhalten. Notwendig ist dagegen, daß das Material fein genug ist, damit sich keine Körner in dem Raume x zwischen Rinne und Schnecke festsetzen können, wodurch bei hartem Material ein Stillstand der Schnecke, ja sogar ein Bruch ihrer Welle erfolgen kann.

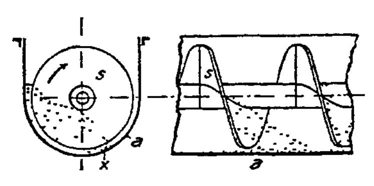


Abb. 251. Schema des Vorgangs in der Mischschnecke.

Die Schnecke hat sich als kontinuierliche Mischeinrichtung infolge ihrer hohen Leistung bei geringem Kraft- und Raumbedarf in den verschiedensten Industrien (Bd. III, 7) eingebürgert, wozu der Umstand beiträgt, daß sich auf dem Schneckentrog leicht nebeneinander eine Anzahl von Zuteileinrichtungen montieren lassen. Dabei muß die Länge der Schnecke, von der letzten Zuteilvorrichtung ab gemessen, mindestens 3 *m* betragen. Auch in vertikaler Anordnung arbeitende Mischschnecken sind sehr verbreitet und ermöglichen bei verhältnismäßig geringem Kraftaufwand eine gute Mischwirkung, wenn man das Mischgut in geräumigen Zylindern zirkulieren läßt.

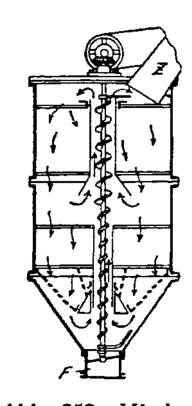


Abb. 252. Mischmaschine der BORBECKER MASCHINENFABRIK, Bergeborbeck-Essen.

In Abb. 252 ist *F* die Drosselklappe für die Entleerung. Das Zubringen des Materials erfolgt bei *Z* mittels Elevators. Besonders verbreitet sind derartige Anlagen zum Mischen von Mehlsorten und Erdfarben.

Zum Mischen ungleichmäßig grober Materialien findet die auf einer Schraubenwirkung von Flächen beruhende sog. „Polterschnecke" Verwendung, bei welcher auf einer 4-, 6- oder 8kantigen hölzernen oder eisernen Welle schräg gestellte, einer Schraubenlinie folgende Flügel angebracht sind. Sie mischt und fördert trockene Stoffe nur unvollkommen. Besser wirken 2 derartige nebeneinander arbeitende Rührwerkzeuge (Abb. 255), welche zum Mischen von Kalk und Koks bei der Carbidfabrikation wichtige Anwendung finden, im übrigen aber zum Mischen feuchter Stoffe erheblich geeigneter sind als für trockene.

b) Trommeln. Die S. 613 geschilderte Mischtrommel eignet sich wegen ihrer vielen Vorzüge, die sie trotz ihrer Einfachheit besitzt, auch für kontinuierliches Mischen.

Es lassen sich tatsächlich fast alle angeführten Variationen der Konstruktion für kontinuierliche Betriebe einrichten, sofern nicht besondere Konstruktionseigentümlichkeiten hierfür hinderlich sind. Es wird dabei an einem Ende der Mischtrommel das Gut ständig eingeführt und am anderen Ende konstant abgeführt (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1904**, 440).

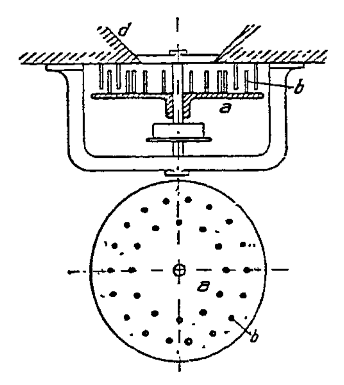


Abb. 253. Schema für einen Stiftschleudermischer.

Derartige Trommeln werden in der Zementindustrie verwendet, wo man durch beigemischte Kugeln oder Flintsteine nicht nur die Mischwirkung erhöht, sondern mit dem Mischen gleichzeitig noch ein sehr weitgehendes Pulverisieren vereinigt. Ähnlich sind auch Anlagen, welche in der Ammoniaksodafabrikation (s. Natriumcarbonat) in Gebrauch sind. Weniger gebräuchlich sind die Mischtrommeln mit zur Horizontalen geneigter Achse. Meistens werden diese Trommeln feststehend mit einer Welle, welche Rührarme bewegt, angeordnet.

c) Stiftschleudern. In weniger vollkommener Weise als die Trommeln vermögen bei geeigneter Zuteilung die Stiftschleudermaschinen als kontinuierliche Mischapparate zu wirken.

Bei ihnen sind in einer horizontal drehbaren Scheibe *a* (Abb. 253) eine größere Anzahl Stifte *b* in mehreren konzentrischen Ringen angebracht. An einer dieser Scheibe gegenuberliegenden festen oder auch drehbaren Fläche sind eben solche Stifte herabhängend derart angeordnet, daß die festen Stiftringe zwischen die auf *a* drehbaren eingreifen. Trifft das zugeteilte Mischgut auf die sich drehende Scheibe, so wird es von deren Stiften gegen die festen Stifte geschleudert und schließlich nach außen geworfen. Es tritt dabei die Mischwirkung im Sinne von Abb. 239 ein. Ähnliche Mischmaschinen s. *Dinglers polytechn Journ.* 252, 453. Über Verwendung der nach demselben Prinzip konstruierten Desintegratoren zu Mischzwecken s. Bd. IV, 51.

C. Rühren fester Körper.

Ein Mischen erfolgt auch beim Trocknen von Körpern unter Rühren. Beim Zersetzen fester Körper mit geringen Mengen Flüssigkeit und beim Zersetzen fester Körper durch Erhitzung wird ein Teil des zersetzten Körpers beständig zu Teilen des unzersetzten Körpers zugemischt, wodurch einerseits eine allmähliche, gleichmäßige Reaktion stattfindet, andererseits ein Anbacken des Materials an den erwärmten Flächen verhindert wird.

Die für derartige Rührzwecke benutzten Rührer wirken im allgemeinen nach der in Abb. 241 veranschaulichten Arbeitsweise und führen mit schaufelartigen Zähnen verschiedener Konstruktion eine schabende Wirkung aus: Calcinieren der Ammoniaksoda (s. Natriumverbindungen); Dampftellertrockenapparate der Braunkohlenindustrie (Bd. II, 581, Abb. 215); mechanische Röstöfen für sulfidische Erze (s. Kupfer, Bd. VII, 121, 122, und Schwefelsäure); trockene Destillation von Calciumsalzen zur Darstellung von Ketonen (s. Aceton, Bd. I, 107, Abb. 70) sowie die Herstellung von Salicylsäure (Bd II, 237, Abb. 114).

Dicht am Boden schleifende schabende Rührer, im Sinne von Abb. 240 arbeitend, finden bei der Darstellung von Mennige in Pfannöfen Verwendung (Bd. II, 512, Abb. 20).

Bei anderen Prozessen benutzt man um vertikale Achsen drehbare Rührer, bei denen der horizontale Rührarm mit seiner ganzen Kante als Schaber eine Bodenfläche bestreicht und in seiner Wirkungsweise, wie in Abb. 240 beschrieben, arbeitet. Ein Beispiel der um horizontale Achsen drehbaren Rührer und Schaber bieten die THELEN-Pfannen der Sodafabrikation. Schabende Wirkung wird in vielen Fällen mit gutem Erfolge auch durch schleifende Ketten bewirkt (FRASCH-Verfahren Bd. IV, 550).

II. Mischen pastenförmiger und zähkonsistenter Massen. Kneten.

Das Mischen fester kleindimensionierter Körper mit Flüssigkeiten oder breiigen und pastenförmigen Massen kann mit vielen der vorstehend beschriebenen Mischeinrichtungen erfolgen. Zähkonsistente und elastische Massen erfordern kompliziertere Operationen, das Kneten, welches mit besonderen Apparatekonstruktionen erfolgt.

Die einfachen Formen der Mischtrommel (Abb. 243) finden in der Holzzellstoffabrikation in Autoklavenform (Bd. VI, 197) und in der Papierindustrie Anwendung. Für die Mörtel- sowie Kunststeinindustrie werden die Mischtrommeln mit Schaufelblechen an den Innenwänden versehen. Für die Zwecke dieser und vieler anderer Industriezweige werden die Mischtrommeln auch mit Drehwellen ausgestattet, welche Rührarme von mehr oder weniger komplizierter Form tragen.

Für Gemische, bei denen leicht Klumpenbildung eintritt, werden häufig Rührer mit Schlagketten benutzt.

Hingewiesen sei ferner auf die im *F. P.* 592 423 der SOC. CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE beschriebene Vorrichtung, wonach in einem drehbaren Gefäß sich Kugeln oder Walzen befinden zur Erzielung einer besseren Durchmischung. So eignet sich z. B. eine Kugelmühle sehr gut zur Acetylierung von Cellulose.

Zu den Mischtrommeln ist auch der Universalapparat der DEBERAG, Berlin, *D. R. P.* 483 144, Abb. 254, zu zählen, der infolge seiner sinnreichen Konstruktion vielfältige Anwendung zu Misch- und Knetzwecken findet.

In einem Gehäuse *A* ist eine Drehtrommel *B* angebracht, die mit Hilfe eines Vorgeleges *D* um eine Achse rotiert, welche exzentrisch zur Achse des Gehauses *A* gelagert ist Der Trommelmantel *B* ist mit einer Anzahl von Aussparungen versehen. In diese letzteren greifen Rührarme ein, die auf der Achse des Gehäuses *A* drehbar angebracht sind. Dreht sich die Trommel *B*, so nimmt sie die in die Aussparungen greifenden Rührarme mit, so daß diese neben einer drehenden eine hin- und hergehende Bewegung machen. Dabei reinigen sich die Rührarme durch die Aussparungen von dem anhaftenden Material. Durch Anordnung der Arme *C* in einer Schraubenlinie oder mit Hilfe schraubenförmig gebogener Schaufeln am äußersten Ende der Arme wird eine Förderbewegung von einem Ende des Gehäuses zum anderen erzielt. Infolge der originellen Wirkungsweise des Apparates lassen sich sowohl Misch- wie auch Knetarbeit kontinuierlich durchführen.

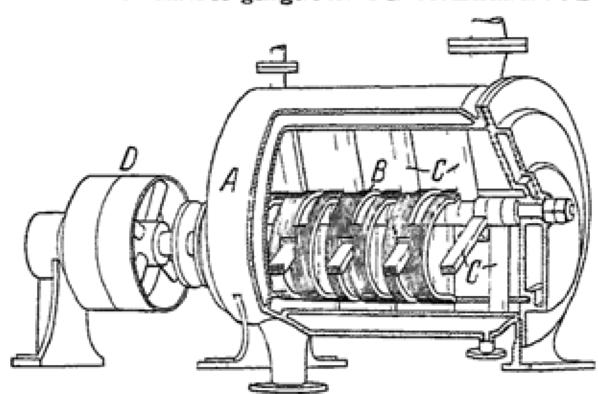


Abb 254. Universalmischapparat der DEBERAG, Berlin.

Mischtröge.

In solchen arbeiten die Mischschnecken nur bei nicht zu zähflüssigem Mischgut günstig. In Rohre eingelegte Schneckenstücke werden zuweilen wegen ihrer Vorwärtsbewegung ebenso wie die Walzen in seltenen Fällen als Zuteilvorrichtung für breiartige Materialien benutzt. Infolge des Spielraums, den sie besitzen müssen, kann jedoch ein Teil des teigartigen Materials rückwärts ausweichen, wenn der Gegendruck zu groß ist. Manchmal tritt der Fall ein, daß das Material sich mit der Schnecke dreht und so gut wie keine Vorwärtsbewegung stattfindet. Um dieses Stocken zu vermeiden, wird das Schraubengehäuse mit Längsrippen oder noch wirksamer mit einem Schraubengewinde versehen, in das die Schnecke eingreift. Da bei zu zähflüssigen Materialien dieses Stocken der Schnecken leicht eintritt, verwendet man an deren Stelle messerartige stählerne Flügel.

Entstehen im Laufe des Mischens plastische Massen, die mehr ein Kneten erfordern, so werden stählerne, wie bei der Polterschnecke (S. 617) in schraubenförmiger Folge eingesetzte Flügel benutzt. Besonders günstig wirken in diesem Falle 2 nebeneinander liegende Flügelwellen, wobei die zweite von der durch das Rädervorgelege drehbaren ersten Welle durch Kuppelräder mitgenommen wird, so daß sich beide in einander entgegengesetztem Sinne, bei manchen Konstruktionen auch mit verschiedener Geschwindigkeit drehen (Abb. 255 und *Chem.-Ztg.* **1919**, 843).

Das Mischgut wird dem Trog an einem Ende zugeführt und von den Schraubenflügeln unter beständigem Mischen und Kneten nach der am anderen Ende befindlichen Austrittsöffnung befördert. Derartige Mischmaschinen benutzt die Zementindustrie zum Mischen von Kalkmehl und Tonschlamm und die Tonindustrie zum Mischen der Schamottemassen mit Quarz; ferner sind sie zur Bereitung von Mörtel und Kunststeinmasse gebräuchlich.

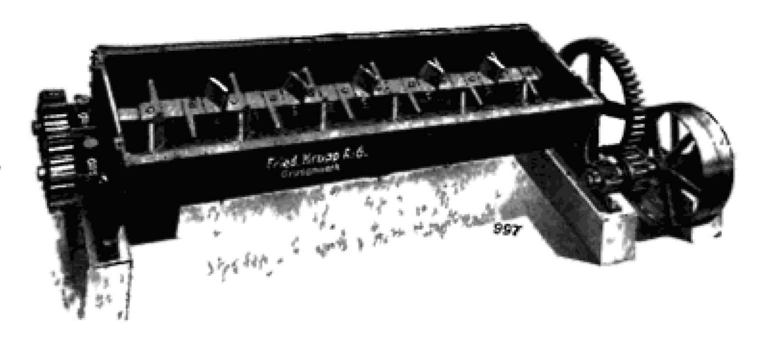


Abb. 255. Mischtrog mit 2 Flügelwellen der FRIEDR. KRUPP A.-G. GRUSONWERK, Magdeburg-Buckau.

Eigentliche Knetmaschinen.

Im allgemeinen ist bei der Konstruktion von Maschinen zum Zweck des Mischens fester Körper mit flüssigen darauf Rücksicht zu nehmen, daß sie größere Widerstände finden als bei den übrigen Arten des Mischens und daher besonders kräftige Konstruktionen und entsprechend kräftige Antriebe verlangen. Dies ist umsomehr der Fall, wenn das Gemenge eine klebrige zähflüssige Masse darstellt, deren Konsistenz dem Durcheinanderbewegen der kleinsten Teilchen an und für sich große Schwierigkeiten bietet.

a) Armkneter. Ein typisches Beispiel für diese Art des Mischens, das „Kneten“, ist die Bereitung des Brotteigs, und sogar in einem solchen Maße, daß dessen Durcheinandermengen mit der Hand und den Armen direkt durch eine Gruppe von speziell zur Brotteigbereitung dienenden Knetmaschinen nachgeahmt wird. Die einfachsten Typen dieser Maschinen sind die Drehhebelknetmaschinen mit einem Knetarm. Für größere Leistungen wird der Knetbottich rotierend angefertigt. Eine Maschine dieser Gattung ist Bd. V, 712, Abb. 347, abgebildet und beschrieben. In der zitierten Abbildung ist in die Maschinenzeichnung auch das Bewegungsdiagramm des Knetarmendes punktiert eingezeichnet, welches typisch für alle einarmigen Knetmaschinen ist.

Die gute Wirksamkeit dieser Maschinengattungen sucht man durch Verwendung von 2 Knetarmen noch zu erhöhen; es werden Maschinen mit Troginhalt bis 750 *l* gebaut. Maschinen mit Knetarmen behaupten sich in der Brotbäckerei nicht zum wenigsten aus dem Grunde, weil mit ihnen in das zu knetende Material viel Luft eingearbeitet wird und die Möglichkeit, die Apparate leicht und rasch zu reinigen, gegeben ist.

b) Zeta-Kneter und Schaufelkneter. Für festere teigartige Massen werden jedoch auch Maschinen vom Typus der Universalknetmaschine von WERNER & PFLEIDERER verwendet, welch letztere Bd. V, 712, Abb. 346, abgebildet und beschrieben ist. Sie gewährleisten ein Auflockern des Brotteigs durch Einarbeiten von Luft nicht in dem Maße wie die Armknetmaschinen.

Die in einem Trog, der von vielfacher Gestalt sein kann, rotierenden Flügel dieser Maschine sind in der verschiedensten Weise variiert, wie in Abb 256—258 gezeigt ist. Es werden Knetmaschinen sowohl mit einem wie mit 2 Knetflügeln benutzt, welche fast immer in Zapfen laufen. Flügel nach Abb 256 werden für einflügelige Maschinen benutzt. Die Flügelhälften sind gegeneinander um 180° versetzt. Dadurch schiebt sich die von der einen Flügelhälfte auf die Seite getriebene Masse zum Teil in den vom andern Flügel geschaffenen Hohlraum ein. Die einflügeligen Knetmaschinen

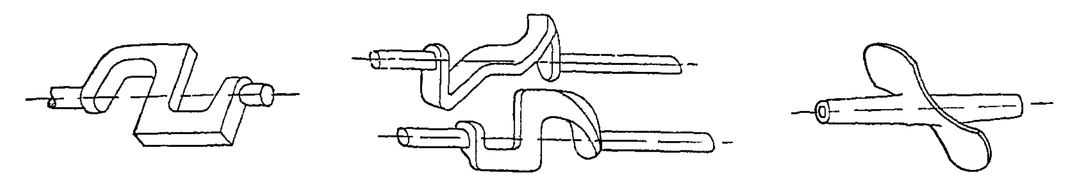


Abb 256 Zeta-Kneter. Abb. 257 Zeta-Kneter. Abb. 258 Schaufelkneter

werden hauptsächlich verwendet zur Mischung von nicht ballenden Pulvern, breiartigen und dünnflüssigen Massen. Bei den mit 2 Knetflügeln versehenen Maschinen ist meist, um den oben geschilderten Knetvorgang zu verstärken, je eine Flügelhälfte als Teil eines Schraubengangs ausgebildet. Ein Aneinanderschlagen der Flügel wird dadurch verhindert, daß sie mit verschiedenen Geschwindigkeiten rotieren, die im Verhältnis 2 : 1 stehen. Die Flügelform von Abb. 258, welche in ihrer einfachsten Art aus einer an die Nabe der Drehachse angefügten Platte besteht, die mit 2 Aussparungen versehen ist, gestattet sowohl eine gute Durchmischung im Sinne obenstehender Erklärung wie auch eine leichte Reinigung. Sie wird speziell für steifere Massen von der Konsistenz der Bleimennigekitte und Akkumulatorenmasse verwendet.

Beschreibung von Universalknetmaschinen mit 2 Flügelknetern s. auch Bd. III, 135, Abb. 37 und 136, Abb. 40, wo mittels Dampfmantels heizbare Knetmaschinen, wie sie in der Celluloid- und Linoleumindustrie Verwendung finden, dargestellt sind mit einer Variation der Flügelform nach Abb. 258.

Für ein Kneten im Vakuum werden derartige Knetmaschinen von WERNER & PFLEIDERER, Mannheim-Waldhof, und den DRAISWERKEN, Cannstadt, besonders für Zwecke der Schokoladefabrikation konstruiert (Bd. VI, 304).

Zum Glatt- und Schaumigarbeiten von Materialien gibt SEEMANN den Schaufeln eine besonders hohe Geschwindigkeit, die sog. Schlaggeschwindigkeit, welche ebenfalls geeignet ist, Knötchen oder Klumpen aus dem Material zu entfernen. Dieses Ziel kann auch erreicht werden durch eine Zähnung der Schaufelarme und der hochstehenden Kanten des Troges, des sog. Trogsattels, wobei die Zähne der Schaufeln und des Trogsattels genau ineinandergreifen. Diese Ausführung wird bei der Knetung von faserige Materialien enthaltenden Massen verwendet.

c) Schraubenflügelkneter. Die hauptsächlich in der Tonwarenindustrie benutzten Tonschneider sind zylindrische, vertikal oder seltener horizontal angeordnete, kontinuierlich arbeitende Knetmaschinen mit Schraubenflügelarmen, die ähnlich wie bei dem BAYERschen Rührer (s. S. 624 und Bd. I, 307, Abb. 103) konstruiert sind. An den Wänden des Knetgefäßes verlaufen im Sinne einer Schraubenlinie schneideartige Vorsprünge in den jeweiligen Zwischenräumen von 2 übereinander liegenden Schraubenflügelpaaren (s. Tonwaren).

d) Walzen. Eine Knetung sehr zäher und elastischer Massen läßt sich nur mittels Walzen erreichen.

Einwalzenmaschinen, deren Walzen in Gehäusen laufen, werden in der Kautschukindustrie benutzt (s. Kautschuk; Bd. VI, 491). Ähnliche Einrichtungen, gleichfalls mit kannelierten Walzen, werden bei der Rühr- und Knetarbeit benutzt, welche nötig ist, um Butter aus der Milch abzuscheiden; diese sind unter Milch (S. 574, Abb. 233 und 234) beschrieben. Einfache Zweiwalzenknetmaschinen, wie sie in der Celluloidfabrikation benutzt werden, sind im Bd. III, 136, Abb. 39, dargestellt.

Dreiwalzenmaschinen und Vierwalzenmaschinen werden in der Toiletteseifenindustrie unter der Bezeichnung „Piliermaschinen" benutzt, um beim Verreiben der Späne diese mit Farb- und Riechstoffen zu versehen (s. Seife).

Die Arbeit der Walzen vollzieht sich hier und ebenso beim Verreiben der Farben mit Öl in der Farbenindustrie in der Weise, daß das in den Einschüttkasten aufgegebene Material vom ersten Walzenpaar erfaßt und infolge der ungleichen, nach dem Abstreichmesser hin zunehmenden Geschwindigkeit der Walzen an deren Berührungsstellen jedesmal von der langsameren an die daneben laufende schnellere Walze unter reibender Wirkung abgegeben wird, um am Ende des Walzensatzes von der schnelleren Walze über eine Stahlklinge abzulaufen (s. Bd. II, 502, Abb. 194 und Graphische Farben, Bd. VI, 78 ff.).

Bei gleicher Konstruktion der Walzenstühle werden sowohl für die Farben- wie auch Linoleum- und Wichse-Industrie heizbar und kühlbar eingerichtete Walzen verwendet. Die Schokolade- und die Seifenindustrie benutzen auch 4—6-Walzenstühle und die Fabriken graphischer Farben zum Reiben der Farben nicht nur 4—6-, sondern auch 8- und 9-Walzenstühle (s. Bd. VI, 78, Abb. 24).

Zur Gruppe der Walzen zählt auch der zum Zerkleinern und Mischen altbewährte Kollergang (Bd. IV, 469; Melangeur der Schokoladefabriken Bd. VI, 307), welcher sich sowohl zum Mischen von trockenem wie feuchtem und teigartigem Material eignet. Der Kollergang mit feststehendem Teller gilt für gefährlicher als derjenige mit kreisendem Teller, weil bei ersterem der Arbeiter bei der Bearbeitung des Mischgutes mit einer eisernen Schaufel den Kollern folgen muß und dabei durch ungeschickte Bewegung Unfällen ausgesetzt sein kann. Bei rotierenden Mahltellern dagegen verlassen die Rollen ihren Platz nicht, weshalb der bedienende Mann die Bearbeitung von einem sicheren Standort fast ohne jede Gefahrmöglichkeit bewerkstelligen kann.

Die Mischwirkung des Kollergangs, jedoch ohne seinen hohen Kraftverbrauch, übertreffen moderne verwandte Maschinentypen. Im Gegenstromschnellmischer

„Patent EIRICH" (Abb. 259) charakterisieren der rotierende Teller *A* und in entgegengesetztem Sinne, exzentrisch zur Tellerachse, rotierende, elastisch gelagerte Reib- und Mischwerkzeuge (Koller *D*, Schaber *B* und ein Seitenschaber *C*) eine äußerst wirksame Mischerkonstruktion. Durch die Vielartigkeit der Bewegung wird das Mischgut auf sehr verschlungenen Kreisbahnen durcheinandergewirbelt, so daß bei Trocken- wie auch Naßverarbeitung der verschiedensten Materialien vollkommene Homogenität erzielt wird.

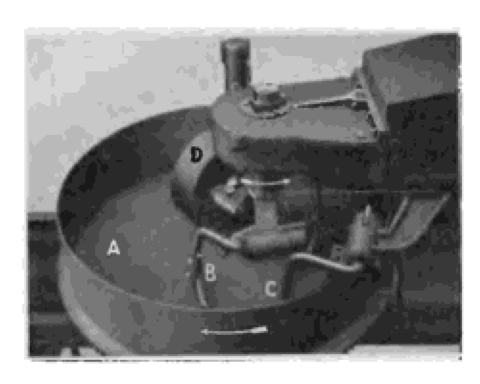


Abb. 259. Gegenstromschnellmischer der MASCHINENFABRIK GUSTAV EIRICH, G. M. B H, Hardheim.

Konische, auf Tellern *B* rotierende Walzen oder Walzenpaare *A* verwendet die Fettindustrie in der Margarinefabrikation sowie bei der Fettpräparateherstellung (Maschinenfette, Wagenfette u. s. w.) als Egalisiermaschinen (Abb. 260), um den Fetten durch Knetung völlige Gleichmäßigkeit und guten Glanz zu verleihen (s. Speisefette).

Mit kegelförmigen Walzen arbeiten auch die Homogenisierungsmaschinen, welche das Mischen von Fett mit Milch durchführen (s. Milch, S. 560, Abb. 223, und Speisefette). Eine derartige, als Homogenisator bezeichnete Maschine ist von FRIEDR. HECKMANN, Berlin, so vervollkommnet worden, daß sie in weiteren Zweigen der chemischen Industrie Anwendung findet, z. B. wo innigste Vermischung von Körpern verschiedener Konsistenz zu erfolgen hat, so bei Oxydation von Acetisoeugenol zu Acetvanillin, ferner bei der Umwandlung von Camphen zu Campher. Auch bei der Herstellung von Lebertranemulsion liegen ähnliche Bedürfnisse vor. Ferner sei beispielsweise genannt die Herstellung von Teeröl-Wasser-Gemischen, die in der chemisch-technischen und pharmazeutischen Industrie vielseitige Verwendung finden.

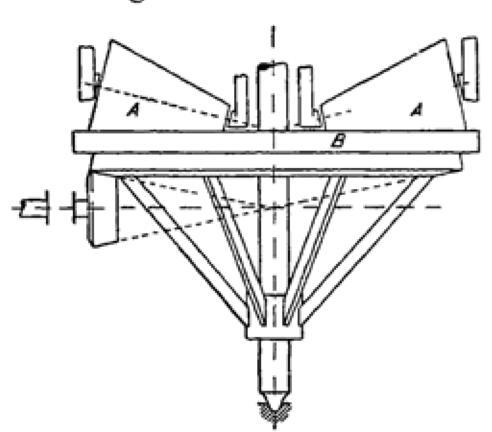


Abb. 260. Teller-Egalisiermaschine.

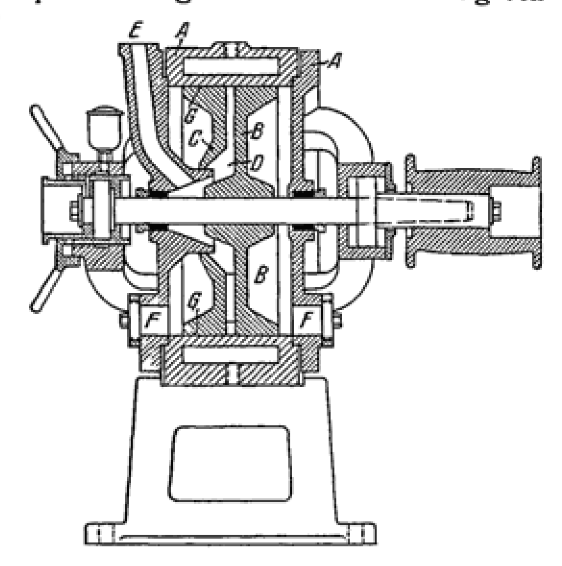


Abb. 261. HURREL-Homogenisator der MASCHINENFABRIK WILH. G. SCHRODER A. G., Lübeck.

Die HURREL-Homogenisierungsmaschine der Maschinenfabrik WILH. G. SCHRÖDER A. G., Lübeck, erfüllt neben ihrer einfachen Bauart und der guten Möglichkeit bequemer Reinigung viele Anforderungen für höchste Mischleistungen (Abb. 261).

Die Maschine besteht in der Hauptsache aus einem zweiteiligen Rotor *BC* mit Welle und Lagerung und aus einem kräftigen Gehause (Stator) *A*, in welchem der Rotor *BC* sich sehr schnell dreht. Rotor und Gehäuse sind so genau ineinander gepaßt, daß zwischen der Außenflache des Rotors und der Innenflache des Gehauses ein kreisrunder, konisch verlaufender Spalt *G* von nur

wenigen Hundertstelmillimetern entsteht. Dieser Spalt kann für die verschiedenen Verwendungszwecke vergrößert oder verkleinert werden, indem der Rotor in achsialer Richtung verschoben wird.

Die zu verarbeitende Masse wird, nachdem die Maschine auf volle Tourenzahl gebracht ist, in den Einlauftrichter *E* geschüttet und gelangt von dort in den von den beiden Rotorplatten gebildeten Hohlraum *D*. Durch die Zentrifugalkraft wird die Masse mit großer Geschwindigkeit von hier gegen die innere Gehäusewand geschleudert und dann nach beiden Seiten durch den engen Spalt *G* gedrückt. Beim Hindurchtreten durch ihn wird die Masse von den Außenflächen des schnellaufenden Rotors gefaßt und dann spiralförmig nach beiden Seiten getrieben. Dabei findet eine innige Mischung und ein Zerreiben der kleinsten Teilchen statt. Die so homogenisierte Masse tritt durch die beiden seitlichen Austrittsöffnungen *F*, an welche Rohrleitungen angeschraubt werden können, heraus.

Diese Maschine findet, außer in der Margarinefabrikation, Anwendung zur Herstellung technischer Fett-, Öl-, Lederöl-, Mineralöl- und Teerölemulsionen, Kaltasphalt (Bd. **VI**, 383) sowie zur Durchfeuchtung wasserabstoßender Pulver.

III. Mischen von Flüssigkeiten untereinander und mit Körpern anderer Konsistenz. Rühren.

Beim Mischen von flüssigen Körpern wird gewöhnlich so verfahren, daß man die spezifisch schwere Flüssigkeit in die leichtere eintropft, damit schon beim Durchgleiten der ersten durch die schon in Bewegung befindliche zweite eine Mischung eintritt. Erfordern jedoch die Reaktionsbedingungen ein Hinzufügen der leichteren Flüssigkeit zur schwereren, so wird erstere durch ein bis auf den Boden des Mischgefäßes reichendes Rohr zugeleitet, damit das Mischen schon bei ihrem Aufsteigen durch die schwerere hindurch erfolgt (vgl. Bd. **IV**, 812).

Um beim Mischen fester Körper mit flüssigen ein Zusammenballen möglichst zu verhindern, verfährt man derart, daß man das meist pulverförmige, feste Material mit dem flüssigen anteigt (wenn nötig in einer Knetmaschine) und dann allmählich zu der größeren, im Rührgefäß befindlichen Menge der Flüssigkeit zufügt. Hierzu s. auch Extraktion fester Körper, Bd. **IV**, 794. Alle Mischapparate für Mischgut von der in Rede stehenden Konsistenz erstreben intensive Zirkularbewegungen desselben. (Theoretisches hierzu s. im Werk von B. BLOCK, Die sieblose Schleuder, Leipzig 1921, das Kapitel über Gleichgewichtszustände kreisender Flüssigkeiten.)

Quirlrührer. Die älteste Form eines Gerätes zum Durcheinanderbewegen von Gemengen verschiedener Konsistenz mittels sich drehender Flächenelemente ist der allbekannte Küchenquirl in seinen verschiedenen Formen. Auf dem Prinzip seiner Arbeitsweise beruhen viele auch den Namen Quirl führende Rühreinrichtungen für leichter bewegliche Massen in der chemischen Industrie. Sie sind durch eine Rührwelle mit nach 2, 4 oder noch mehr Richtungen zeigenden Rührarmen charakterisiert. Sie werden je nach dem Prozeß, für den sie verwendet werden, stehend, dabei entweder in Spurlagern drehbar oder frei schwebend, sowie in horizontalen Kesseln liegend angeordnet und in den verschiedensten Tourenzahlen bewegt. Diese Art von Rührern dient vorwiegend zum Suspendieren fester Körper in Flüssigkeiten, wenn die Reaktionsbedingungen größere Mengen dieser letzteren und ein lange andauerndes Rühren erfordern (z. B. Azofarbstoffe).

Vertikale Quirlrührer: Bd. **II**, 249, Abb. 111, Chloridkessel für Toluolsulfochlorid.
Horizontale Quirlrührer: Bd. **III**, 365, Abb. 116, Chloroformwäscher.

Der Antrieb der Quirlrührer geschieht mittels Kegelräder; er kann sowohl von oben wie von unten erfolgen. Zur Verhinderung des Anbackens von Material auf dem Boden der Kessel verwendet man Quirlrührer mit auf dem Boden schleifenden Ketten, die Kettenrührer (Bd. **I**, 18, Abb. 32). Sie werden in größtem Maßstab bei der Entschweflung von Erdölen nach dem Verfahren von FRASCH angewandt (Bd. **IV**, 550).

Werden 2 oder mehrere der geraden Rührflügel von Quirlen untereinander verbunden, so entstehen die Stabrührer und die Gitterrührer. Wegen der Geschlossenheit der Konstruktion eignen sich die einfachen Formen der Quirlrührer (Stab- und Gitterrührer) besonders gut, um in emaillierten oder vernickelten Rühr-

kesseln, ebenfalls in entsprechender Weise überzogen, das Mischgut vor der Berührung mit ungeeignetem Konstruktionsmaterial zu bewahren. Es werden dabei fast ausnahmslos, um Spurlager zu vermeiden, frei schwebende Rührer verwendet. Für ihre Befestigung an der Antriebswelle sollten solche Schraubenverbindungen vermieden werden, die infolge der Rührarbeit eine derartige Lockerung erfahren könnten, daß ein Pendeln des Rührers eine Beschädigung des Emaille- oder Metallüberzuges verursachen kann Weitere Konstruktionseinzelheiten s. B. BLOCK, *Chem. Apparatur* **1925**, 5.

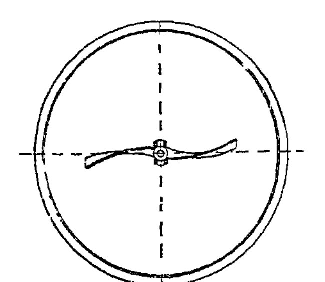


Abb 262 Aufsicht auf den Propellerruhrer.

Wirksamer wird der Quirlrührer, wenn man den Rührflügeln schraubenflügelförmige Gestalt gibt.

Wichtige Vertreter dieser Schraubenflügelrührer sind derjenige von BAYER, Bd. **I**, 307, Abb. 103, bei welchem 6 oder 8 Schraubenflügelpaare übereinander im Rührgefäß derart verteilt sind, daß die Verbindung ihrer Enden eine Schraubenlinie ergibt, und derjenige von *t. Meer* (Bd. **II**, 273, Abb. 117).

Noch günstiger wirken am Ende des Vertikalrührers Propellerschrauben. Bei Kesseln wird für den langsamen Gang des Propellers von 45—60 Touren der Flügeldurchmesser gewöhnlich zu $^2/_3$ von demjenigen des Kessels gewählt. Die Ansicht eines Rührpropellers von oben gibt Abb. 262.

Bei höherer Umdrehungszahl kann man, besonders bei dreiflügeliger Schiffspropellerform und entsprechend den Angaben der MASCHINENFABRIK DORST A. G., Oberlind, $^1/_4$ des Gefäßdurchmessers für den Propellerdurchmesser wählen; dabei soll die Flüssigkeitshöhe das 3fache des letzteren betragen (*Chem.-Ztg.* **1929**, 787). Kuppelt man den Rührer direkt mit einem Elektromotor, so ist es wegen der hohen Umdrehungszahl, mit welcher trotz Anwendung von Bremsvorrichtungen gewöhnlich gearbeitet werden muß, erforderlich, mit der Größe des Dreiflügelpropellers noch weiter herabzugehen. Dies besonders, wenn man 2 oder mehrere solcher auf einer Rührwelle anbringt, welche in schräger Lage an der Wandung des Rührgefäßes befestigt ist, wie bei den transportablen Konstruktionen der ZIEHL-ABEGG ELEKTRIZITÄTS-GES., Berlin, und derjenigen der ALSOP ENGINEERING COMP., New-York. In Abb. 263 deuten die Pfeilrichtungen die mehrfachen Zirkulationsrichtungen des Mischgutes an, welche die Ursache der intensiven Rührwirkung sind.

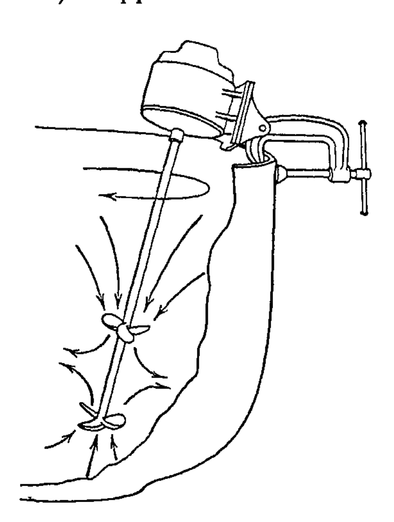


Abb. 263. „Hy-Speed"-Mischer der ALSOP ENGINEERING COMP., New York.

Aus Blechstreifen propellerartig gebogene Rührflügel, in einer Gruppierung von 2—3 Stück um eine vertikale Achse drehbar derart angeordnet, daß die Propellerlängsachse gegen die Drehachse in einem kleinen Winkel geneigt ist (Abb. 264), finden zum Rühren in engen, hohen Gefäßen Anwendung (Autoklaven). Auch läßt sich diese Propellergruppierung in den Rahmen *b* der Abb. 269 einsetzen, so daß sie an Stelle der durchlochten Bleche als Planetenrührwerk rotiert.

Kompendiösere Form erhält der Rührer mit bei hoher Tourenzahl vorzüglicher Wirksamkeit, wenn man den Rührflügel in Gestalt einer Schraubenfläche um das Rührwellenende legt (Bd. **II**, 271, Abb. 114). Ganz besonders ist der so entstandene Schneckenrührer geeignet, um Flüssigkeiten, die wegen ihres verschiedenen

spez. Gew. sich leicht trennen, in Mischung zu halten (Nitrierverfahren in der organischen Großindustrie, Bd. IV, 771, Abb. 385).

In der Seifenindustrie verwendet man Schraubenflächenrührer für große zylindrische Siedekessel und läßt die Schnecke in einem Zylinder von gelochtem Blech laufen, wodurch eine lebhafte Zirkulation des Mischgutes in der Richtung der Rührachse erfolgt. Bei Koch- und Abdampfkesseln, welche kräftiger Rührwerke bedürfen, bildet man diesen Rührertyp noch als Doppelschraubenrührer aus (Bd. I, 9, Abb. 10).

Abb. 264. Propellerrührflügel und Abstreifvorrichtung von C. OSTERLOH, Lübeck.

Auch hohle Rührer werden bisweilen benutzt, um durch sie hindurch mittels Dampfes die zu mischende Flüssigkeit zu erwärmen (s. Anilin, Bd. I, 465, Abb. 161).

Polyederform des Quirlrührers s. *Chem.-Ztg.* **1925**, 617.

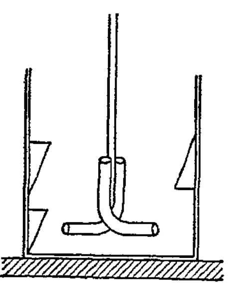


Abb. 265. Schema des Zentrifugalruhrers.

Zum Durchmischen von sich in Schichten trennenden Flüssigkeiten benutzt man die mit großer Geschwindigkeit, meist mit Friktionsantrieb laufenden Zentrifugalrührer (Abb. 265). Ihre wesentlichen Bestandteile sind rechtwinklig gebogene Bleirohre, welche am Ende der vertikalen Rührwelle derart angebracht sind, daß ein Schenkel an der Rührwelle befestigt ist und der andere parallel dem Boden läuft. Der Rührer wird so eingesetzt, daß sich die Bleirohrenden in der Mitte der Höhe der Flüssigkeitssäule befinden. Beim Rühren erfolgt ein kräftiges Fortschleudern in der Peripherie des Rotationskreises der Bleirohrenden, dem ein ebenso kräftiges Ansaugen von ihren an der Rührachse anliegenden Schenkeln entspricht. Es findet somit die Bildung eines kegelförmigen Wirbels statt, welcher die obere Flüssigkeitsschicht beständig in die Tiefe reißt, um sie nach Passieren der Rührerenden, mit der unteren Schicht gemischt, wieder nach oben zu befördern. An Stelle der gebogenen Bleirohre läßt sich auch ein hohles T-Stück verwenden, welches Öffnungen an den Abzweigenden und über ihnen an den oberen Bleirohrenden entsprechenden

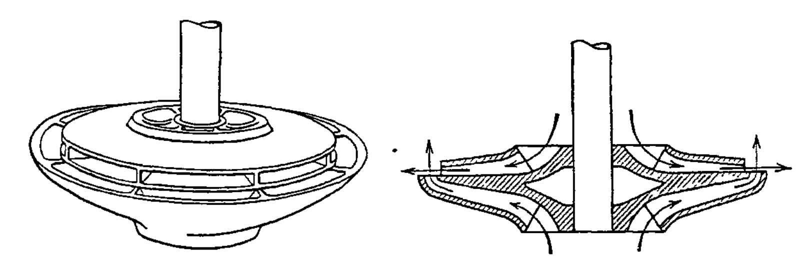


Abb. 266. Dreika-Rührer der A. G. KUHNLE, KOPP & KAUSCH, Frankenthal (Pfalz).

Stellen besitzt. An den Gefäßwänden lassen sich Vorsprünge aus Blechstreifen anbringen, die im Sinne von Wellenbrechern (s. u.) die Mischwirkung verstärken.

Analog den Zentrifugalrührern, in Wirkung ähnlich dem bekannten „WITT“schen Glasrührer des Laboratoriums, mischen die Dreika-Rührer-Mischer der A. G. KÜHNLE, KOPP & KAUSCH, Frankenthal (Abb. 266).

Ihr Rührkörper besteht aus einer runden Scheibe, durch welche Kanäle führen, in denen beim Rotieren die Flüssigkeitsströme unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft im Sinne der Pfeilrichtungen zirkulieren und eine intensive Mischbewegung des Behalterinhalts veranlassen.

Auf zentrifugaler Wirkung beruhen auch die Zentrifugalemulsoren, deren wirksame Bestandteile 2 auf vertikaler Achse rotierende, mit ihren hohlen Seiten gegeneinander gekehrte Teller sind. Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt mehrere

1000 Umdrehungen in der Minute. Die zu mischenden Flüssigkeiten treten durch eine Öffnung des oberen Tellers in die Mitte ein und verlassen emulgiert den Apparat durch eine Öffnung des ihn umschließenden Gefäßes wieder. Der Apparat findet in der Ölraffinerie und der Teerproduktefabrikation Verwendung.

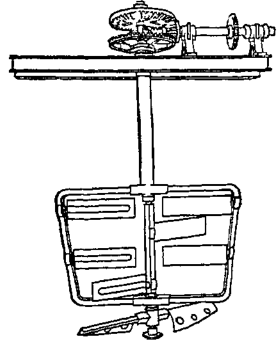


Abb. 267. Doppelsystem-Schaufel-Rührwerk.

Wellenbrecher. Die Wirkung der Quirlrührer und deren Abart, der Rechenrührer, läßt sich im Sinne der mit Abb. 239 verdeutlichten Ausführungen erhöhen, wenn in der Gefäßwandung feststehende Arme so angebracht werden, daß sie zwischen 2 Rührarmen eingreifen. Einrichtungen dieser Art bezeichnet man wegen der entsprechenden Wirkungen als Wellenbrecher. Sie sind unerläßlich bei schwer beweglichem Mischgut, welches Neigung hat, sich mit dem Rührer als zusammenhängende Masse zu drehen.

Im Doppelsystem-Schaufel-Rührwerk mit schräg gestellten Schaufeln drehen sich 2 Mischflügelgruppen (Abb. 267) in entgegengesetzter Richtung, so daß die äußere als beweglicher Wellenbrecher der inneren dient. Der Rührer eignet sich für zähe Massen und leicht zusammenbackende Pulver. Um ein Festbacken am Boden zu verhindern, ist die Drehachse mit einem Bodenschaber ausgestattet.

Bei den Rechenrührern werden Wellenbrecher von oben nach unten angeordnet (Bd. I, 17, Abb. 29). In geeigneten Fällen werden Röhrenkühler als Wellenbrecher verwendet (Bd. I, 681, Abb. 216). Auch bewegliche Wellenbrecher, die analog dem oben geschilderten konstruiert sind, werden bei Rechenrührern benutzt.

Taifunrührer. Eine eigenartige Mischwirkung erzielt die TAIFUN-APPARATEBAU A. G., Berlin, mittels beweglicher Wellenbrecher in Gestalt eines frei hängenden Lamellensystems (Abb. 268).

In den Taifunapparaten dieser Gesellschaft bewirkt das Rühren mit einem einfachen, vierflügeligen Quirl in der Mitte des Mischgutes (Flüssigkeitsgemenge) die bekannte trichterförmige Absenkung. Die seitlich hochgehenden Partien drücken das an Stangen mit Hilfe von Ringscharnieren leicht beweglich aufgehängte Lamellensystem *C* auf schraubenförmigem

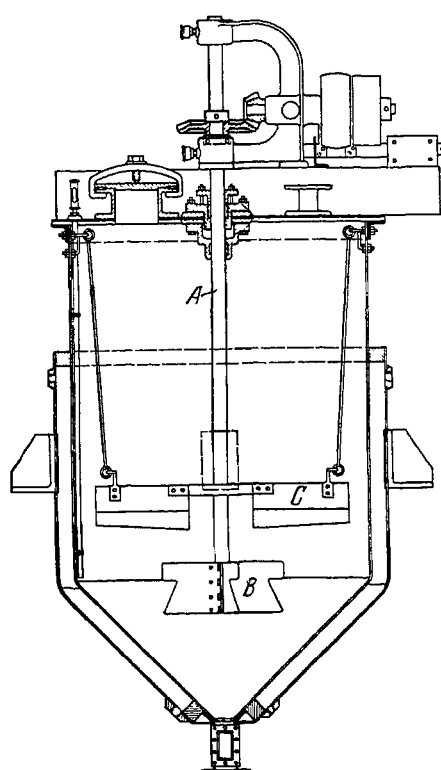


Abb. 268 Taifunrührwerk der TAIFUN-APPARATEBAU A. G., Berlin. *A* Rührwelle, *B* Rührflügel, *C* Lamellen.

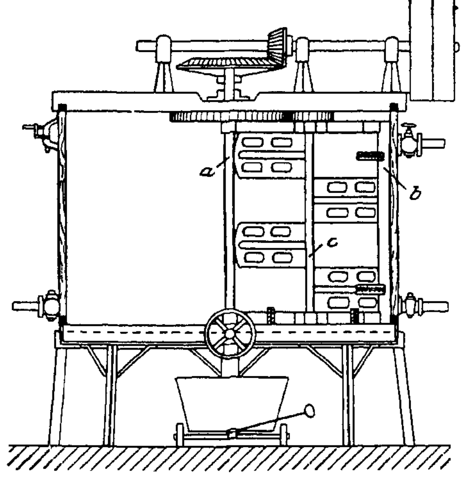


Abb. 269. Kombiniertes Rührwerk der MASCHINENFABRIK CARL OSTERLOH, Lübeck.

Wege an Oberflächenpartien, so daß sich diese sturzartig in die trichterförmige Absenkung ergießen, eine kontinuierliche, vertikal zirkulare Strömung verursachend.

Das Aufsteigen des Lamellensystems und das Abstürzen der Oberflächenpartien erfolgt in zähflüssigen Massen, wie z. B steifen Dachkitten (Asphalt, Asbestfasern und Kieselgur), fast ebenso momentan wie bei dünnflüssigen Substanzen. Über Verwendung des Taifunrührers in Öl-, Fett- und Seifenindustrie s A. HERBIG, Öle und Fette in der Textilindustrie, 2. Aufl., Stuttgart. UBBELOHDE-GOLDSCHMIDT, Bd I, 2. Aufl. Anwendung für Montejus s. *Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 318.

Beweglichkeit der übereinander angeordneten Rührarme an der Vertikalwelle des Quirlrührers erzielt die *I. G.* (*D. R. P.* 495 180) dadurch, daß sie sie mit vertikalen Ketten untereinander verbindet und an der Vertikalwelle mit diese hülsenartig umschließenden, in Vertikalrichtung beweglichen Lagern versieht. Beim Auftreten größerer Widerstände im Rührgut heben sich die Rührarme nach oben und senken sich wieder nach Erzielung der Homogenität der Mischung.

Planetenrührer nennt man Quirlrührer, welche außer der drehenden Bewegung um sich selbst noch eine kreisende Bewegung konzentrisch zum zylinderförmigen Rührgefäß ausführen. Die Mischwirkung dieser Rührer ist in breit dimensionierten Gefäßen besonders günstig.

Ein gebräuchlicher Typ ist der in Bd. VI, 79, Abb. 27, wiedergegebene Apparat. Die DRAISWERKE sowie WERNER & PFLEIDERER setzen kurze Mischflügel in schraubenförmiger Anordnung an die Rührwelle, wodurch eine schraubenförmige Durchwirbelung des Mischgutes erzielt wird.

Planetenrührer lassen sich leicht mit einfachen Quirlrührern oder mit Stabrührern kombinieren. Eine derartige verbreitete Konstruktion (*D. R. P.* 111 725) stellt die MASCHINENFABRIK CARL OSTERLOH, Lübeck, her (Abb. 269). Bei ihr rotieren der Rahmen *b* um die Welle *a* und die durchlochten, auch beliebig schräg einstellbaren Rührflügel durch Zahnradübertragung um die Welle *c*. Dieses Rührwerk wird in der Fettpräparateindustrie (konsistente Maschinenfette, Appreturen u. s. w.) gebraucht.

Auch um eine horizontale Achse sich drehende Planetenrührer sind, wenn auch seltener, gebräuchlich. Ein gut wirkender, jedoch komplizierter Rührer ist die Vormaischmaschine der MASCHINENFABRIK GERMANIA, Chemnitz, bei welcher im Mischbottich je ein um eine horizontale und eine vertikale Achse drehbares Planetenrührwerk angebracht ist.

Abb. 270.
BUHTZ-Mischer der BERLINER MASCHINENBAU A. G. VORM. L. SCHWARTZKOPFF. *A* Mischgefäß; *B* Temperiermantel; *C* Mischteller; *D* Fangtrichter; *E* und *F* Einlässe für Mischgut; *G* Auslaß der Mischung; *H* Antrieb; *J* Öler; *K* Thermometer.

Drehtellermischer. Zentrifugalbewegung von Mischgut mittels Drehteller benutzt der „BUHTZ"-Mischer (Abb. 270) der BERLINER MASCHINENBAU A. G. VORM. L. SCHWARTZKOPFF.

Die Mischkomponenten werden regulierbar durch die Zuflußleitungen *E* und *F* konzentrisch der Mitte eines rotierenden Mischtellers *C* zugeführt und zentrifugal gegen die Wandungen des Mischgefäßes *A* geschleudert. Mittels des Auffangtrichters *D* laufen sie der Mitte eines weiteren Drehtellers zu, auf welchem sich der Vorgang wiederholt, worauf das Gemisch durch den Auslaufstutzen *G* abläuft.

Die bei dieser Mischmethode eintretende progressive Oberflächenvergrößerung der Mischkomponenten bzw. des Mischgutes, die vom Einflußzentrum bis zur Tellerperipherie vor sich geht, verhindert störende Wärmestauungen und begünstigt

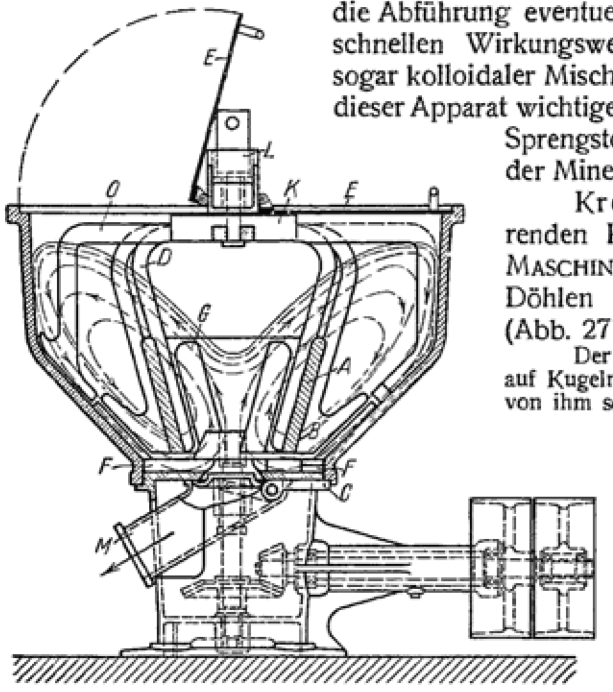


Abb. 271. Kreiselmischer der MASCHINEN-FABRIK J. S. PETZHOLDT, Freital-Döhlen bei Dresden.
A Kreisel, *B, D, O* Abstreicher; *C* Boden; *E* Decke; *F* Einzugsschaufeln; *K* lose Nabe; *L* Bremse; *M* Ablaß.

die Abführung eventuell entstandener Gase. Infolge seiner schnellen Wirkungsweise unter Erzeugung homogener sogar kolloidaler Mischungen selbst hochviscoser Stoffe hat dieser Apparat wichtige Anwendung in der Fabrikation von Sprengstoffen, Lederölen und Degras und in der Mineralöl- und Teerölindustrie gefunden.

Kreiselmischer. Mittels eines rotierenden Kreiselmantels (Kreisel) erzielt die MASCHINEN-FABRIK J. S. PETZHOLDT, Freital-Döhlen bei Dresden, hohe Mischeffekte (Abb. 271).

Der Mischer besteht aus einem ausbalancierten, auf Kugeln gelagerten Kreisel *A*. Das Mischgut wird von ihm senkrecht nach unten geführt, am Boden *C* durch Einzugsschaufeln *F* horizontal im Kreise herumgerissen, gelangt ins Innere des Kreisels, schlägt dort gegen die Abstreicher *D*, wird senkrecht nach oben geführt, gegen die Decke *E* geschleudert und fällt wieder senkrecht auf die horizontal um den Kreisel rotierende Masse. Dadurch werden die Massenteilchen dauernd gegeneinandergeschleudert, in den engen Spalten zwischen den Abstreifern *B, D* und den gerauhten Kreiselwandungen sowie zwischen den Einzugsschaufeln *F* und dem gerauhten Gehäuseboden gegeneinandergetrieben und zerrieben. Der Kreisel saugt das Mischgut, auch wenn es zähflüssig ist, zwangläufig unten ein und wirft es strangförmig oben heraus. Alle Wandungen werden dauernd selbsttätig abgestrichen. So werden alle Massenteilchen kontinuierlich äußerst schnell vermischt. Die Abstreifer *B* und *D* sind nebst dem Kreisel und Deckelabstreifern *O* in einer Nabe *K* befestigt, die lose mitläuft, durch die Massen angetrieben wird und mittels Bremse *L* in langsamem Lauf gehalten werden kann. Dieser Mischer wird besonders in der Farben- und Lackindustrie, Kunstseidenindustrie, Papierfabrikation sowie der Öl- und Fettindustrie verwendet.

Drehtellerrührer. Durch einen Drehtellerrührer mit bogenförmigen Rippen und gleichzeitig einen mit Schlitzen ausgestatteten Mischtrichter erzeugen die LENART-Mischer (Abb. 272) eine wirbelnde Zentrifugalbewegung des Mischgutes. Die erzielte Mischwirkung ist, bei leichten Reinigungsmöglichkeiten des Apparates, so vollkommen, daß er eine ausgedehnte Anwendung in der Lack- und Firnisindustrie, besonders zum Auflösen der Kopale, findet.

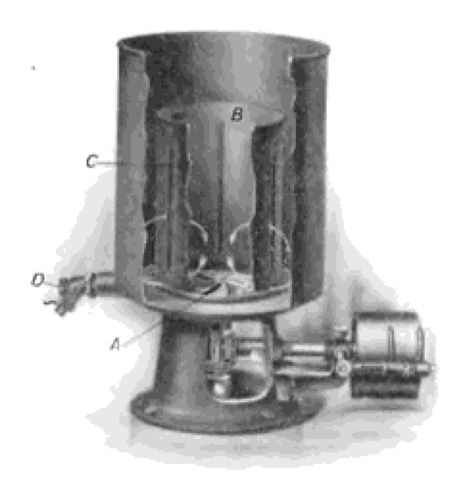


Abb. 272. LENART-Mischer von PAUL LENART, Köln. *A* Mischscheibe; *B* Mischtrichter; *C* Schlitze im Mischtrichter; *D* Ablaufhahn.

KECK-Mühle. Mittels horizontaler Scheiben, die als Kreisel wirken, erzielt die KECK-Mühle der KOLLOID A. G., Hamburg, für Herstellung von Zündholzmassen, Ölfarben und Emulsionen der Öl- und Bitumenindustrie gute Mischerfolge.

Holländer. Für Materialien, speziell faserige, welche bei Durchmischung mit großen Mengen Flüssigkeit gleichzeitig einer Zerteilung zusammengeballter Massen bedürfen, verwendet man einen langen Trog, welcher an einer verhältnismäßig kleinen Stelle ein Mischwerkzeug besitzt, den Holländer (Bd. **III**, 133, Abb. 34 und 35).

Speziell zu Mischzwecken dient der Bleichholländer (Abb. 273), der zum Mischen der Fasermaterialien (Gespinstfasern, Papierfasern) mit einem Bleichmittel dient.

Er besteht aus einem 3–4 *m* langen Trog, der durch eine eingebaute freistehende Zwischenwand *a* zu einem endlosen Kanal gestaltet ist, in welchem das Material zirkuliert. Dicht hinter der mit hervorragenden Messern oder Schaufeln versehenen Trommel *c* ist eine Bodenerhebung *b*, der sog. Kropf, angebracht. Die Trommel macht minutlich 65–200 Umdrehungen. Ihre Vorsprünge heben das Mischgut über den Kropf, so daß hinter diesem der Flüssigkeitsspiegel höher liegt als vor ihm, wodurch das Mischgut zu einem mehr oder minder raschen Durchströmen des Kanals veranlaßt wird.

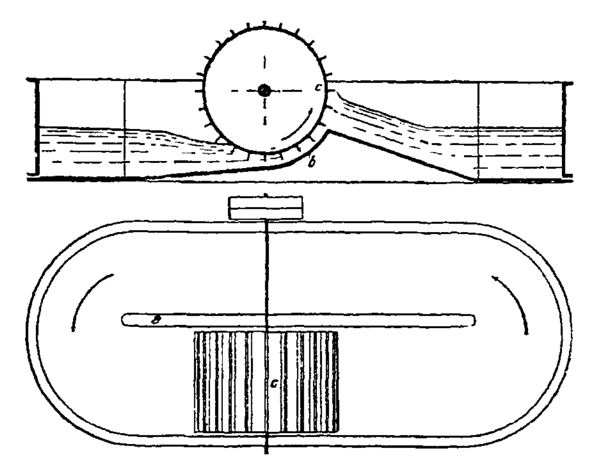


Abb. 273. Schema eines Bleichholländers.

Sonstige Mischeinrichtungen. Seltener gebrauchte Rühr- und Mischeinrichtungen beruhen auf dem Durchströmenlassen des Materials durch enge Öffnungen in einer sich vertikal auf und ab bewegenden Platte. Einrichtungen dieser Art, wie sie allbekannt von dem hölzernen Butterfaß der kleinen landwirtschaftlichen Betriebe sind, werden in größerem Maßstabe bei der Verarbeitung von Milch auf Butter verwendet (s. Milch). Ähnlich wirken die Krückwerke in der Seifenfabrikation (s. d.).

Passieren. Ein Durchreiben von ungleichmäßigem breiartigen Material durch Siebe mittels rotierender Walzen, Reibwerkzeuge und Zerkleinerungswerkzeuge ist in der Nahrungsmittelindustrie, speziell in der Fruchtkonservenfabrikation, unter der Bezeichnung „Passieren“ gebräuchlich (s. Bd. VI, 752, Abb. 280). Durch die Operation werden dabei stückige und faserige Materialien des Fruchtfleisches zerrieben und mit den zähflüssigen Saftbestandteilen zu einer gleichmäßig glatten Masse gemischt.

Mischen durch Schütteln oder Schaukeln. Das im Laboratorium häufig mit so günstigem Erfolge zum Mischen fester Körper mit flüssigen oder von flüssigen Körpern untereinander angewendete „Schütteln“ findet wegen konstruktiver Schwierigkeiten (beständiges Lockern der ganzen Apparatur) im fabrikatorischen Betriebe kaum Anwendung. Es wird durch Rühren oder bei Flüssigkeiten in geeigneten Fällen durch ein Zusammenlaufenlassen in eine Säule aus RASCHIG-Ringen (Bd. V, 439) ersetzt (*Ztschr. angew. Chem.* **1918**, I, 183). Die dem Schütteln ähnliche Schaukelbewegung zu Mischzwecken wird zum Bewegen größter Mengen feuerflüssigen Materials in der Eisenindustrie verwertet, wo in den mit verschiedenen Hochofenabstichen gefüllten „Mischern“ durch schwaches Schaukeln eine Mischung bewirkt wird (Bd. IV, 262).

Rühren mit Luft und Dampf. Eine einfache Art des Mischens von Flüssigkeiten mit nicht zu großen Mengen spezifisch leichter, fein verteilter Körper sowie von Flüssigkeiten untereinander erreicht man mittels Durchleitens von Luft, welche am besten aus einer Anzahl Löcher oder Düsen ausströmt. Sie kann mittels eines Kompressors oder Gebläses über einen Druckkessel in das Mischgut geleitet werden (s. Fettspaltung, Bd. V, 266, Abb. 99; Braunkohlenschwelerei, Bd. II, 609, Abb. 243; ferner sei verwiesen auf die in der Goldlaugerei mit Druck arbeitenden Rührapparate, Bd. VI, 29, Abb. 15, 16). In die wirbelnde Bewegung, welche die an die Oberfläche steigenden Luftblasen verursachen, werden vorhandene feste Körperteilchen mitgerissen und gleichmäßig verteilt. Mischen mit Luft bei der Schwimmaufbereitung von Erzen s. Bd. I, 799.

Auch in die zu mischenden Körper eingeleiteter Dampf vermag außer der Wärmewirkung eine Mischwirkung auszuüben, namentlich wenn die Flüssigkeit ins Sieden gerät, wobei der Dampf die gleiche mischende Wirkung ausübt wie die Luft (s. TWITCHELL-Spaltung, Bd. V, 264).

Anordnungen für das direkte Einleiten von Dampf in Flüssigkeiten sowie solche mit den KÖRTINGschen „Mischdüsen" sind Bd. I, 13, Abb. 19–23, gegeben. Verwendung zu Auflösezwecken s. Zuckerraffination.

Gemische von Luft und Dampf benutzt KÖRTING zu Misch- und Rührzwecken; seine sowie die von GUTTMANN hierfür konstruierten „Rührgebläse" sind in Bd. IV, 705, Abb. 347, 348, beschrieben und abgebildet. Ihr Anschluß an die Mischgefäße erfolgt mit ihrer Mündung gleichlumigen Rohren, welche zentral am Boden der Mischgefäße liegen und mit vielen Löchern versehen sind, den Verteilungsrohren. Die Summe der Querschnitte dieser Löcher muß dem Querschnitt der Mündung des Rührgefäßes entsprechen. Sie sind am besten nach unten gebohrt und haben in der Nähe der Mündung etwa 5 *mm* lichten Durchmesser, während dieser im hinteren Teil 10 *mm* betragen soll. Eine gute Rührwirkung wird nur in der Breite von 70–80 *cm* des Gefäßes erzielt. Sind die Mischgefäße breiter, so ist das Verteilungsrohr so zu gabeln, daß auf je 50 *cm* größere Breite ein Verteilungsrohr kommt.

Entwickeln sich beim Mischprozeß infolge chemischer Reaktionen Gase, so dient das Luft-Dampf-Gemisch als vorzügliches Mittel, diese zu entfernen, weshalb das Rührgebläse beispielsweise in der Seifenindustrie für die Carbonatverseifung der Fettsäuren eine wichtige Rolle spielt (s. Seife). Einer allgemeineren Ausbreitung der Anwendung dieses Apparats steht der verhältnismäßig hohe Dampfverbrauch hindernd im Wege.

IV. Mischen von Gasen und Dämpfen untereinander und mit Körpern anderer Konsistenz.

Infolge der kinetischen Energie der Gase mischen sich diese im allgemeinen sehr leicht, so daß das Zusammenleiten gemessener Gasmengen in entsprechend dimensionierte Räume (Kanäle) unter Berücksichtigung der spezifischen Schweren gute Mischungen ergibt. Im allgemeinen läßt man die leichteren Gase in dem schwereren aufsteigen oder umgekehrt das schwerere in das leichtere einfließen (vgl. Düsen, Bd. IV, 91; Exhaustoren, Bd. IV, 704; Gasmesser, Bd. V, 567; Leuchtgas, Bd. VII, 314; s. auch Schwefelsäure).

Gase werden mit Substanzen anderer Konsistenz, speziell Flüssigkeiten, gemischt, um Reaktionen zu veranlassen. Andererseits bezweckt eine Mischung häufig, die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten herbeizuführen (Atomisatoren, Bd. IV, 49) oder Gase von kleinen Mengen meist verunreinigender fester (Flugstaub), tropfbar flüssiger (Teer) oder gasförmiger (z. B. im Leuchtgas: Ammoniak, Cyan, Schwefelwasserstoff) Beimengungen zu befreien. Dieses Mischen erfolgt am einfachsten durch Einleiten des Gases unter intensivem Rühren, wodurch der Gasstrom in viele kleine Bläschen zerlegt wird. Die außerdem hierfür verwendeten Apparate sind unter Kondensationsapparate, Bd. VI, 728; Gasreiniger, Bd. V, 571; Düsen, Bd. IV, 91; Gaszentrifugen, Bd. V, 573, angegeben. Ferner Luftbefeuchtung, Bd. III, 635, Abb. 222, 223; Leuchtgas, Bd. VII, 314; Standardwäscher, Abb. 172; Kokerei, Bd. VI, 697, Hordenwäscher.

Manchmal werden auch Flüssigkeiten mit Gasen gemischt, um eine Flüssigkeits-Gas-Emulsion zu erzeugen, welche spezifisch leichter als die ursprüngliche Flüssigkeit ist und deshalb das Bestreben hat, nach oben zu steigen. Dadurch werden Flüssigkeiten zum Zirkulieren gebracht und auch gute Durchmischungen von Flüssigkeiten und festen Körpern erzielt (Quellstock für Gerste, Bd. I, 666, Abb. 203, 204; ferner noch vollkommener: PACHUCA-Bottich und PARRAL-Bottich, Bd. VI, 29, Abb. 15, 16).

Auf der Bildung von Luft-Flüssigkeits-Emulsionsgemischen beruht auch die Wirkung der Pulsometer (s. d.) und der Mammutpumpen (s. Pumpen).

Literatur: H. FISCHER, Mischen, Rühren, Kneten. Leipzig 1911. – H. FISCHER, Technologie des Scheidens, Mischens, Zerkleinerns. Leipzig 1920. – D. M. LIDDELL, Handbook of Chemical Engineering. New York 1922. – O. LANGE, Technik der Emulsionen. Berlin 1929. *Justus Wolff.*

Mitigal (*I. G.*), hergestellt durch Erhitzen von Toluol mit Schwefel und Aluminiumchlorid nach *D. R. P.* 365 169 und 376 718. Zähes, geruchloses Öl, neutral, siedet bei 5 *mm* zwischen 150–230°. Löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Chloroform, 25% Schwefel enthaltend. Anwendung bei zahlreichen Hautkrankheiten. *Dohrn.*

Mitilax (CHEM. FABRIK WIERNIK & CO., Berlin-Waidmannslust) besteht aus reinem Paraffinöl, das durch Beigaben zu einem puddingartigen Laxans verarbeitet ist. *Dohrn.*

Mitin (KREWEL & CO., Köln) ist eine Salbengrundlage. *Dohrn.*

Modellierwachs (Plastilina) hat vor dem gewöhnlichen Modellierton den Vorteil, dauernd gleiche Plastizität zu bewahren und nicht hart zu werden; es bedarf daher nicht des störenden Durchknetens mit Wasser.

Plastilina besteht aus einem aufs innigste mittels Mischmaschinen verkneteten Gemisch von ölsaurem Zink (40%) – seltener ölsaurem Calcium, – Japanwachs und Öl (18%), Schwefelblumen (23%), Kaolin (China clay, 15%) und etwas Mineralfarbe (4%), wie Englischrot, Schieferschwarz u. s. w.

Das ölsaure Zink wird im Schmelzfluß hergestellt, d. h. es werden in 100 Tl. erhitzte Ölsäure 13,5 Tl. Zinkweiß (Blausiegel) allmählich eingetragen, bis das Schäumen aufgehört hat und völlige Verseifung eingetreten ist; in das geschmolzene Oleat wird das Wachs – gewöhnlich Japanwachs – und das Öl – rohes Rüböl oder Vaselinöl – eingetragen; nach dem Erkalten wird das Gemisch mit dem Schwefel, der nicht zum Schmelzen kommen darf, dem Kaolin und dem Farbstoff auf Knetmaschinen verknetet und schließlich auf Walzenstühlen kalandriert, bis eine vollkommen homogene, knotenfreie Masse entstanden ist. Durch Variieren der Bestandteile hat man es in der Hand, das Produkt härter oder weicher, geschmeidiger oder kürzer herzustellen, und durch geringe Mengen ätherischen Öles, wie Lavendelöl oder Citronellöl, kann man den nicht gerade angenehmen Geruch des Oleats verdecken.

Plastilina wird hauptsächlich in graugrüner Farbe, durch Zusatz von Schieferschwarz aber auch in allen anderen antiken stumpfen Farben hergestellt. Weiße Plastilina kann man nur aus schwefelfreiem Ansatz, dem man noch Zinkweiß oder Lithopone zufügt, bereiten.

Schwefelfreie Produkte kommen auch unter dem Namen Toncerat in den Handel; sie bestehen aus Kaolin und einer Emulsion von Glycerin mit Fett, Dextrin oder Gummi arabicum und sehr wenig Kalilauge. An Stelle von Zinkoleat verwendet man auch Calciumoleat, das härtere, wachsartige Massen gibt. Weitere Vorschriften s. F. GIESEL, *B.* **11**, 310; *Chem. Ztg.* **1878**, 126; ferner G. SCHNEEMANN, *Seifensieder-Ztg.* **1912**, 304, 347. *F. Ullmann (M. Weger).*

Modenol (*Merck, Boehringer, Knoll*) ist Arsen-Quecksilber-Salicylat, s. Enesol (Bd. I, 601). Deutsches Ersatzpräparat. *Dohrn.*

Modernfarbstoffe (*Durand*) sind licht-, wasch- und chlorechte beizenfärbende Oxazinfarbstoffe für den Kattundruck mit Chromacetat. Infolge nur kurzer Dämpfdauer eignen sie sich zum Aufdruck neben Pararot auf naphtholiertem Stoff sowie als Reserve unter Anilinschwarz. Mit Chloraten rein weiß ätzbar, sind sie gegen Hydrosulfit beständig und daher mit diesem als Buntätzfarbe verwendbar.

Modernazurine V, 5 G wurde 1907 von ZEHNTNER und OSWALD erfunden. Nach dem *D. R. P.* 198 181 wirken Säuren auf Anilidogallocyanine oder deren Leukoverbindungen bei erhöhter Temperatur ein. Das grüngelbe Pulver liefert ein lebhaftes grünstichiges Blau auf Chrombeize.

Modernblau, Royal blue, wurde 1905 von OSWALD, DE LA HARPE und LORÉTAN erfunden. Nach dem *D. R. P.* 167 805 wirkt Formaldehyd auf Gallocyanine ein; nach dem *D. R. P.* 171 459 werden die so erhaltenen Verbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. Liefern im Ätzdruck lebhafte volle blaue Nuancen.

Moderncyanine V, N wurden 1906 von LORÉTAN dargestellt. Nach den *D. R. P.* 189 940 und 189 941 wirken aromatische Diamine auf Gallocyanine, unter Umständen im Verein mit Reduktionsmitteln, ein. Das schwarzgrüne Pulver färbt ein Grünblau auf gechromter Baumwolle.

Moderngelb, volles Gelb, von guter Licht- und Seifenechtheit.
Moderngrün C, lebhaftes Grün.
Modernheliotrop DH gibt ein volles Rotviolett, wird speziell für Möbelstoffe verwendet.
Modernolive J. — Modernviolett wurde 1898 von DE LA HARPE und VAUCHER erfunden. Es entsteht nach *D. R. P.* 108 550 durch Reduktion von Gallocyaninen. Die Marke N entsteht nach *D. R. P.* 201 149 und 205 215 durch Erwärmen der von Gallussäure abstammenden Gallo- und Leukocyanine auf ungefähr 100°. Liefert lebhaftes blaustichiges Violett, die O-Marke ein rotstichiges Violett, wird speziell im Ätzdruck benutzt.
Modernschwarz N, sattes Schwarz. *Ristenpart.*

Mohair ist das Haar der in der Gegend von Angora in Kleinasien heimischen Ziege, Capra hircus angorensis. Es ist 15—20 *cm* lang, 15—40 μ breit, weiß, weich und glänzend, ein echtes Wollhaar, fein gewellt und mit Schuppenepithel. Gröbere Sorten können bis 100 μ breit werden und sind dann gelblich bis braun, mehr grannenartig und von einem Markzylinder durchzogen. Die Angoraziege hat sich außer nach der Kapkolonie und gewissen Gegenden der Vereinigten Staaten nicht verpflanzen lassen. Fast die ganze Erzeugung geht nach England, wird in Bradford zu Garn versponnen und so ausgeführt. Man fertigt aus Mohairgarn, besonders auch in Deutschland, Plüsche und andere Glanzwollgewebe. *E. Ristenpart.*

Mol ist die von W. OSTWALD eingeführte Abkürzung für Gramm-Molekül; z. B. ist 1 Mol $H_2O = 18\ g$ Wasser. *K. Arndt.*

Moleküle sind die kleinsten, für sich dauernd existenzfähigen Teilchen einer Substanz. Ursprünglich wurde bei den chemischen Elementen zwischen Atomen und Molekülen nicht dieser Unterschied gemacht, welchen die AVOGADROsche Hypothese fordert; aber nur bei den Edelgasen und wahrscheinlich allen Metalldämpfen sind die Moleküle einatomig, also gleich den Atomen. *K. Arndt.*

Molybdän, *Mo*, Atomgewicht 96, gehört zur Chromgruppe (Ordnungszahl 42). Es ist im geschmolzenen, reinen Zustande von silberweißer Farbe, läßt sich feilen und polieren, schweißen, kalt und warm schmieden und walzen.

Die Dichte beträgt, je nach dem Bearbeitungszustand, bei Zimmertemperatur 10,02—10,32 (LEDERER, Diss. München, Techn Hochsch. 1911; FINK, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **17**, 232 [1910]), aus dem Röntgenbild errechnet: $D = 10{,}16$ (HULL, Phys. Rev. **17**, 571 [1921]). Die Härte des reinen Metalls beträgt 5,5 (LEDERER a. a. O.). Die Zugfestigkeit ist in hohem Maße abhängig von dem Grade der Bearbeitung und der Art der Vorbehandlung; sie wird größer mit steigendem Bearbeitungsgrad und feinerem Korn und nimmt ab durch Ausglühen und Kaltbearbeitung. Bei Zimmertemperatur beträgt die Festigkeit von warm bearbeitetem Draht 75—140 kg/mm^2, in ausgeglühtem Zustande 30—90 kg/mm^2. Die Dehnung beträgt in nicht ausgeglühtem Zustand, je nach dem Bearbeitungsgrad, bei Zimmertemperatur 5—10%, bei ausgeglühtem Material bis zu 22% (SYKES, Trans. Americ. Inst. Min. Met. Eng. **64**, 780 [1921]). Die spezifische Wärme wurde bei —223° zu 0,0141 (DEWAR, *Proceed. Roy. Soc. London* **89**, 158 [1913]), zwischen —188 und +20° zu 0,055—0,065 (RICHARDS und JACKSON, *Ztschr. physikal. Chem.* **70**, 414 [1910]; NORDMEYER und BERNOULLI, Ber. d. D. phys. Ges. **6**, 202 [1908]), zwischen 0 und +100° zu 0,072 (REGNAULT, *Ann. Chim.* [2] **73**, 5 [1840]), zwischen +93 und +144° zu 0,070—0,076 bestimmt (DEFACQZ und GUICHARD, ebenda [7] **24**, 139 [1901]). Die Atomwärme wird gut wiedergegeben durch die Gleichung: $C_p = D\left(\frac{379}{T}\right) + 2{,}63 \cdot 10^{-5} \cdot T^{3/2}$ (SIMON und ZEIDLER, *Ztschr. physikal. Chem.* **123**, 383 [1926]). Für die Wärmeausdehnung gilt zwischen —142 und +19° die Formel: $l_t = l_o\ (1 + 5{,}10\,t \cdot 10^{-6} + 0{,}00570\,t^2 \cdot 10^{-6})$ und zwischen —19 und +305°: $l_t = l_o\ (1 + 5{,}01\ t \cdot 10^{-6} + 0{,}00138\ t^2 \cdot 10^{-6})$ (SCHAD und HIDNERT, Journ. Frankl. Inst. **187**, 112 [1919]) oder (nach SCHEEL und DISCH, Ztschr. Phys **5**, 167, 173 [1922]) zwischen —190 und +20°: $\Delta l = 0{,}526\ t + 0{,}0573\ t^2$ und zwischen 0 und +400°: $\Delta l = 0{,}510\ t + 0{,}0124\ t^2$. Der Ausdehnungskoeffizient von gesintertem Metallpulver beträgt von 25—100° im Mittel: $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ und von 25—500° im Mittel $5{,}5 \cdot 10^{-6}$; bei feinerem Korn und stärkerer Bearbeitung ist der Ausdehnungskoeffizient geringer (HIDNERT und GERO, *Chem. Ztrbl.* **1924**, II, 1571). Der Schmelzpunkt beträgt 2840 ± 40° absolut (PIRANI und ALTERTHUM, *Ztschr. Elektrochem.* **29**, 7 [1923]). Die Verdampfungstemperatur bei 760 *mm* Druck wird (RUFF, *Metall u. Erz* **21**, 273 [1924]) zu ungefähr 3560° angegeben. Der Sublimationsdruck liegt bei 1800° absolut in der Größenordnung von 10^{-9} *mm*, bei 2600° absolut beträgt er $1679 \cdot 10^{-4}$ *mm* (LANGMUIR, Phys. Rev. **1914**, 384). Die Verbrennungswärme beträgt: $Mo + O_2 = MoO_2 + 142\,800$ *Cal.*, $Mo + 1\frac{1}{2}\ O_2 = MoO_3 + 181\,500$ *Cal.* (MIXTER, *Amer Journ. Science (Silliman)* [4] **29**, 488 [1910]). Der elektrische Widerstand beträgt (nach BLOM, Phys. Rev. **13**, 308 [1919]) bei 0°: $\sigma_0 = 4{,}4 \cdot 10^{-6}$. Die Temperaturabhängigkeit zwischen 0 und 2200° wird gegeben durch die Gleichung: $R = (44 + 0{,}177\,t + 0{,}000053\,t^2) \cdot 10^{-7}$, wobei R den Widerstand in Ohm/cm^3 und t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Der Widerstand eines Drahtes von 1 *m* Länge und 1 mm^2 Querschnitt bei 20° beträgt 0,0478 Ohm. Das reine Molybdänmetall ist paramagnetisch. Das elektrische Potential wurde (WOLF, Diss. Aachen 1917) zu

0,536—0,552 gefunden. Molybdän steht somit in der Spannungsreihe zwischen $Hg^{\cdot}$ und $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$. Das Molekül des Molybdäns ist raumzentriert (HULL, Phys. Rev. **17**, 571 [1921]).

Metallisches Molybdän, in pulverförmigem Zustande, wie es durch die üblichen Reduktionsverfahren aus seinen Oxyden gewonnen wird (s. S. 642), oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nur unwesentlich, bei 200° schon merklich und bei 600° lebhaft, selbst in kompakten Stücken. Stickstoff wird von dem reinen Metall nur schwer aufgenommen, leichter jedoch anscheinend von seinen Legierungen, insbesondere mit Eisen. Wasser greift das Metall nicht an; bei 700° wirkt Wasserdampf oxydierend unter Bildung von MoO_2. Schwefel wirkt bis 440° nicht ein. Schwefeldioxyd wird von glühendem Molybdän unter Bildung von MoO_2 und freiem Schwefel reduziert. Im trockenen Zustande greifen Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor bei dunkler und Brom bei heller Rotglut unter Bildung der Halogen- bzw. Oxyhalogenverbindungen an. Feucht wirken sämtliche Halogene schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig ein. Kohlendioxyd oxydiert das *Mo* bei 700° unter Bildung von Kohlenoxyd; andererseits wird MoO_3 durch *CO* reduziert, so daß ein Gleichgewicht anzunehmen ist. Kohlenoxyd reagiert nur mit sehr aktivem Molybdän, jedoch auch erst bei 200 *Atm.* Druck und 200—225°, unter Carbonylbildung. Geschmolzenes Reinmolybdän ist bei 110° gegen verdünnte und *konz.* Salzsäure beständig, ebenso gegen Schwefelsäure von 10 und 20%. Königswasser, Salpetersäure, ferner Natronlauge, Ammoniak- und Schwefelnatriumlösungen greifen an. Geschmolzene Alkalien (wenn nicht oxydierend) haben kaum eine Einwirkung.

Geschichtliches. Molybdän, auch Molybdoides, war bei den Alten die Bezeichnung für verschiedene, dem Bleiglanz ähnlich sehende Mineralien, wie z. B. Graphit. Andere Sammelnamen für diese Art von Mineralien waren: „Reißblei“ oder — zum Unterschied von dem viel schwereren Bleiglanz — „Wasserblei“. Erst SCHEELE erkannte 1775 den Molybdänglanz als ein neues Mineral. Er nannte das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Wasserblei „acidum molybdaenae“. Das Molybdänmetall selbst wurde zuerst von HJELM 1782 erhalten durch Reduktion von acidum molybdaenae mit organischen Stoffen. Das Gelbbleierz wurde erst 1797 von KLAPROTH als molybdänsaures Blei erkannt. Das Studium und die Aufklärung der Molybdänverbindungen erfolgte zu Beginn des 19. Jahrhunderts vor allem durch BUCHOLZ (Schering Journ. **9**, 485 [1802]) und BERZELIUS (Schweiggers Journ. **22**, 51 [1817]; *Ann. Chim.* [2] **17**, 5 [1821] und **29**, 369 [1826]; *Poggendorf Ann.* Bd. **4** bis **7** [1825 und 182.]).

Vorkommen des Molybdäns. Molybdän kommt in der Natur nur in Form seiner Verbindungen vor, von denen besonders Molybdänglanz und Gelbbleierz von Bedeutung sind.

1. Das wichtigste Erz ist der Molybdänglanz (Molybdänit), MoS_2, mit theoretisch 60% *Mo*. Das Mineral ist metallglänzend, hexagonal krystallisierend, von der Härte 1—1,5 und der Dichte 4,7—4,8. Es kommt in graphitähnlichen Schuppen oder Blättern, vorwiegend in saurem Eruptivgestein (Granit) vor, aber auch in Syenit, Gneis und sogar mitunter in körnigem Kalk.

In Europa sind Fundstellen in Deutschland (Zinnwald, Schlaggenwald, Schmiedeberg, Sadisdorf im sächsischen Erzgebirge, Lomnitz im Riesengebirge), in Ungarn (Rezbanya), in Italien (Sardinien, Reggio, Bolladore, Traversella, Macchetto, Quittengo), in Rußland (Ural), in Frankreich (Miséri, Haute Vienne, St. Léonard, Limoges, Chessy, La Grave und am Mont Blanc), in Finnland (Mätäsvaara), in Großbritannien (Murvey, Cornwall, Westmoreland, Leicestershire, Calvay, Donegal und verschiedene), in der Schweiz (Val d'Annivier, im Baltschidertal, am Längengrat), in Schweden (Ekholmen, Ljusnarsberg, Grängarde, Dalarne). Von Bedeutung für die industrielle Verwertung sind aber nur die Vorkommen in Norwegen, in dem Teil des Landes, der südlich einer Verbindungslinie Oslo-Stavanger liegt. Hier sind die Gruben Kvina, Knaben I und II, Gursli, Oersdalen, Sirdalen, Oernehommen, Dalen, Undal, Vattensfjord, Kvinnesdal, Rollag, Bjelland u. a., von denen Kvina und Knaben die ältesten und größten sind. Das Erz enthält — u. zw. gleichmäßig im ganzen Fels verteilt (Imprägnationsvorkommen) — 0,3—0,4% MoS_2 und etwas Kupfer, welches sich im Konzentrat bis auf etwa 0,3—1% anreichert. Die Vorkommen entwickelten sich während des Weltkrieges zu beträchtlicher Bedeutung (WOAKES, *Engin-Mining Journ.* **105**, 199 [1918]; FALKENBERG, ebenda vom Juni 1921).

Die europäischen Vorkommen stehen aber an Mächtigkeit weit hinter den überseeischen Fundstellen zurück.

Australien hat bis zum Ende des Jahres 1915 etwa $^2/_3$ der Weltproduktion an MoS_2 gedeckt. Die wichtigsten Gruben liegen in Queensland (Ramford, Wolfram-Camp, Sandy-Tate-River, Ottera-Creek, Star-Mineral-Field). Die Erze sind zum Teil mit Wolfram, Wismut und Zinn vergesellschaftet. Neu-Südwales besitzt eine Reihe reicher Vorkommen (Kingsgate-Mines, Eleonora-Gruben, Wipstick, Deepwater). In Neu-Seeland findet sich Molybdänglanz mit Eisenerzen zusammen (Iron-Cap-Mine

bei Tarausus, Mount-Radiant). Süd-Australien besitzt Molybdanerze in North-Yelta, in West-Australien findet sich Molybdanerz zusammen mit Wolfram und Wismut (Windham, Tenterfield) (DUNSTAN, *Mining Journ.* **123**, 614 [1916]; Edelerden und -erze **3**, 97 [1922]).

Canada ist im Kriege in die Reihe der größten Molybdanproduzenten vorgeruckt. Die Vorkommen von Neubraunschweig, Neuschottland, Britisch-Columbien (Sheep-Creek) und am Yukan sowie in Ontario und Quebec (Onslow Township, Amos-Coquihalla) weisen reiche Roherze mit 1% und mehr MoS_2 auf. Allerdings handelt es sich um Adervorkommen (SMITH, *Engin-Mining Journ.* **99**, 271 [1915]).

Die Vereinigten Staaten hatten bis wenige Jahre vor dem Kriege keine nennenswerte Forderung an Molybdänerzen. Durch den enormen Kriegsbedarf kam eine sehr große Anzahl von Fundstellen in allen Teilen des Landes in Betrieb (s. Zirkular Nr. 2 der Colorado School of Mines 1919). Die wichtigsten Fundstellen liegen in Arizona, Helvetia und Colorado (Climax). Das Vorkommen von Climax – ein Imprägnationsvorkommen von außerordentlich großer Ausdehnung mit durchschnittlich 0,6% MoS_2-Gehalt – deckt heute den größten Teil des Weltbedarfs. Es wird auf 100 000 *t Mo*, als Metall berechnet, geschatzt und dürfte beim Anhalten des Weltverbrauches an *Mo* in der jetzigen Höhe den Bedarf fur 200 Jahre decken (*Chemische Ind.* **1928**. 1129) (Mineral Resources of the United States 1928; HALEY, *Engin-Mining Journ.* **106**, 394 [1918]; COULTER, ebenda **127**, 394 [1929]).

Verschiedene Fundstellen in Mexiko (Santa Elena, San Domingo, El Porvenir, Temascaltepec, Sonora, Nacosari, Sahuaripa, Hidalgo), Argentinien, Chile und Peru sind ohne Bedeutung; bloß Bolivien ist heute noch mit geringer Produktion auf dem Markt.

In Asien besitzt Japan Lagerstätten in den Provinzen Gifu Toyama, Niigata, Totori, Hyogo, Echigo, Izona Hiva, Iwonyzaw-kamitsugga-gori, China in Shiuchow und Yongun, Sibirien in der Guteisargrube (Sabajkalgebiet) und an den Flüssen Unda und Onan, Siam in den malaiischen Staaten und bei Chantabun, Ceylon bei Hetimulla und in Saffragam, ferner Indien in Burma (Yamethin, Thaton, Tavoy) und an verschiedenen Platzen in Madras, Bengalen, Chota Nagpur. Das Erz enthält fast überall Wolfram, Zinn, Kupfer und Nickel. Auf türkischem Boden in Kleinasien wurde bei Kelemitsch und Dighmen Dagh Molybdänglanz gefunden.

Afrika besitzt verschiedene Fundstellen in Nigeria (Jos, Dogon, Daji, Jarawa Hills), in Südrhodesien (Umtali Bindura, Bulawayo), in Südwestafrika (Usakos, Walfischbay, Velloor Hills, Gansberg, Ubib), in der Sudwestafrikanischen Union (Helderberg, Kamiesberg, Tweefontein, Narrap, Nababeep, New Prospect), Transvaal (Appingadam, Stavoren, Enkeldoorn, Houtenbek), in Natal (Hlatumbatal, Umkukuse, Subeni), in Madagaskar, in Marokko bei Azegour (COUTIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **182**, 482 [1926]).

Eine allgemeine Übersicht uber die bekannten Molybdanvorkommen der Welt vermitteln RASTALL (Monographs on Mineral Resources with Special Reference to The British Empire, London), HESS (U. S. Geol. Surv. Bull 761, Washington [1924], POKORNY, Molybdän, Knapp, Halle a. d. S. [1927], 238 und CARLBORG, Jernsk. Ann. **101**, 613 [1929]).

Aufbereitung von Molybdänglanz. Das natürlich vorkommende Erz wird meist zunächst von Hand aus geschieden und dann durch Schwimmaufbereitung (Bd. I, 793) angereichert. Die Flotation kann mittels Öls erfolgen, wobei sich die sulfidischen Mineralien in einem Öl-Wasser-Gemisch mit Öl benetzen, während die erdigen Bestandteile kein Öl annehmen; die sulfidhaltigen Teilchen kommen dadurch zum Schwimmen, während die Gangart zu Boden sinkt. Hierauf beruhen die Verfahren von ELMORE, GRÖNDAL und der MINERAL SEPARATION LTD. In gleicher Weise wie im Wasser verteilte Oltröpfchen werden auch Gasblasen in einer wässerigen Aufschwemmung des Erzes von den Sulfidteilchen in höherem Maße angelagert als von den übrigen Bestandteilen des Gesteins. Dieses Prinzip liegt dem Verfahren nach POTTER zugrunde. Die Gasentwicklung wird bewirkt durch einen Zusatz von etwas Schwefelsäure und Kalkstein zum Waschwasser. Das Verfahren wird, je nach der Art des Erzes, bei verschiedener, jedoch immer erhöhter Temperatur ausgeführt.

Das Ergebnis der verschiedenen Aufbereitungsmethoden ist ein Konzentrat von 60–95% MoS_2. Die Grenze der erzielbaren Anreicherung ist in erster Linie durch die Gangart bestimmt. Die Verluste betragen je nach dem Grad der Anreicherung 10% und mehr (ELMORE, *Engin-Mining Journ.* **99**, 907 [1915]). Etwa im Erz vorhandener Kupferkies wird mitflotiert. Er kann herausgehalten werden, indem man das Erz vor der Flotation schwach abröstet und magnetisch behandelt, oder auch durch einfaches Erhitzen, wobei die Kupferkiesteilchen oberflächlich entschwefelt werden und dann nicht zum Schwimmen kommen. Das gleiche wird erzielt durch Vorbehandlung des Erzes mit Chlor in wässeriger Aufschlämmung (POKORNY, *D. R. P.* 425 364, 426 431 [1923]). Durch letztere Behandlung wird auch Wismut aus dem Erz entfernt. Die chemischen Verfahren zur Entfernung des

Kupfers durch Auslaugen mit Ferrichlorid (NORSKE MOLYBDEN PRODUKTER und RICHTER, *D. R. P.* 379315 [1922]) oder mit Ferrisulfat (DOERNER, *Engin-Mining Journ. Press.* **119**, 925 [1925]) sind zu teuer.

2. Neben dem Molybdänglanz ist als Molybdänrohstoff von Bedeutung nur noch das Gelbbleierz (Wulfenit), Bleimolybdat ($PbMoO_4$), mit theoretisch 39,3% MoO_3. Es krystallisiert tetragonal (pyramidal-hemiedrisch), ist mitunter farblos, meist aber wachs- bis honiggelb gefärbt, durchscheinend, mit Fettglanz. Der Strich ist weiß, die Härte etwa 3, das *spez. Gew.* 6,7–7,0. Der *Schmelzp.* liegt bei etwa 1065° (JAEGER und GERMS, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **119**, 145 [1921]; DITTLER, Ztschr. Kryst. **53**, 158 [1913]). Das Mineral kommt auf metasomatischen Blei- und Zinklagerstätten vor und stellt ein Oxydationsprodukt des primären Bleiglanzes dar, der unter dem Einfluß von kohlensäurehaltigen Sickerwässern Schwarzbleierz, dann Weißbleierz und schließlich, unter Zuführung molybdänhaltiger Wässer aus tieferen Regionen, Gelbbleierz gebildet hat (KRUSCH, *Metall u. Erz* **15**, 10 [1918]; SCHMIDT, Ztschr. prakt. Geol. **23**, 93 [1915]).

Muttergestein des Gelbbleierzes sind in den alpinen Lagerstätten hauptsächlich der Wettersteinkalk und die angrenzenden tonigen Schichten. Die wichtigsten Lagerstätten von Gelbbleierz in Europa sind die von Bleiberg, Kappel und Mies in Kärnten, ferner die von Werdenfels in Bayern und von Imst und Dirstentritt in Tirol. Bei dem Vorkommen von Werdenfels ist das Gestein sehr niedrighaltig. Da die Gebirgsbildung nach Entstehung der Erzlager stattgefunden hat, stehen die einzelnen haltigen Gesteinspartien meist nicht im Zusammenhang miteinander, was den Bergbau sehr erschwert. In den Tiroler Vorkommen bildet das Gelbbleierz einen krustenartigen Überzug auf dem dort hauptsächlich abgebauten Schwarzbleierz. Andere weniger bedeutende Fundstellen in Europa sind die von Ekersund, Arendal und Numedal in Norwegen, sowie die in der Sierra Nevada bei Granada in Spanien gelegenen. Das letztere Erz ist vanadinhaltig. Amerika besitzt Gelbbleierzlagerstätten in Arizona (Cochise, Pima, Pinal, Yuma Counties), Californien (Inyo, Napa, San Bernardino, San Diego Counties), Massachusetts (Hampshire County), Montana (Broadwater und Madison County), New Mexiko (Dona Ana, Grant. Sierra Counties), New York (Westchester County), Pennsylvania (Chester, Lancaster, Montgomery Counties), Utah (Beaver, Box Elder, Salt Lake Counties). Größere Mengen von Gelbbleierz finden sich mit anderen Bleierzen zusammen in Mexiko, u. zw. östlich von Chihuahua bei Cuchillo-Pardo.

Die Aufbereitung des Gelbbleierzes erfolgt auf Grund seines hohen *spez. Gew.* durch Schlämmen in Wasser. Eine durchgängige Zerkleinerung findet zunächst nicht statt, vielmehr wird das Erz nach verschiedener Korngroße klassiert und in Setzmaschinen einer Vorscheidung unterworfen. Erst das so angereicherte Produkt wird weiter zerkleinert und wieder mit Hilfe von Setzmaschinen und Schüttelherden weiter konzentriert. Handelsüblich ist ein Konzentrat mit etwa 25% MoO_3. Gelbbleierz, welches mit Schwarz-, Weißbleierz, Galmei oder Baryt vergesellschaftet ist, gestattet die Anreicherung nicht soweit zu bringen, da diese Mineralien sich im *spez. Gew.* von Gelbbleierz zu wenig unterscheiden (BONARDI, Journ. Frankl. Inst. 189, **47** [1920]). Die Grenze der Verarbeitbarkeit auf Molybdän muß hier von Fall zu Fall festgestellt werden. Heute, wo hochprozentiger Molybdänglanz billig auf dem Markt ist, wird Gelbbleierz kaum noch abgebaut und gehandelt.

3. Andere Molybdänmineralien, die aber für die technische Molybdängewinnung keine Bedeutung haben, sind: Molybdänocker (Molybdit) MoO_3; Powelit $CaMoO_4$; Belonosit $MgMoO_4$; Ilsemannit $MoO_3 \cdot SO_3 \cdot 5H_2O$; Molybdänferrit $FeMoO_4$; Paterait $CoMoO_4$ oder auch $FeO \cdot CoO \cdot 2MoO_3$; Achrematit ein kompliziertes Bleiarseniat; Molybdänuran $UO_2 \cdot UO_3 \cdot 2MoO_4$; Eosit $Pb_3V_2MoO_{10}$.

4. Andere Molybdänvorkommen. Außer den beschriebenen, mineralogisch wohlcharakterisierten Vorkommen zeigt Molybdän, wie manche andere seltenere Elemente, die Eigenart, andere Mineralien oder Gesteinskomplexe in Form von geringen Beimengen zu begleiten. So ist es in Mengen von etwa 0,1% in den Laven von Hawaii, in den Verbrennungsrückständen gewisser belgischer Kohlen, im Holzheimer Schiefer nachgewiesen worden. Besonders interessant ist das Vorkommen in den Gesteinen des mitteldeutschen Kupferschieferflözes (Mansfeld, Richelsdorf u. s. w.), in welchem sich 0,01–0,02% Molybdän nachweisen lassen. Man muß annehmen, daß das Molybdän – vermutlich aus primären Lagerstätten im Harz – in wässeriger Lösung in das die Mansfelder Mulde in der Vorzeit ausfüllende Meer gelangt ist und durch die Wirkung von Schwefelbakterien als Sulfid oder durch Einwirkung von kalkhaltigen Wässern als Molybdat zur Ausfällung gelangte. Das Vorkommen ist insofern von Wichtigkeit, als das Molybdän sich bei der Verhüttung des Kupferschiefers auf Kupfer in den sog. Ofensauen anreichert. Es sind dies in der Hauptsache aus Eisen bestehende Metallmassen, die sich gelegentlich des Steinschmelzens aus den Erzen reduzieren und in halbflüssigem, teigigem Zustande am Boden der Öfen oder in den Vorherden absetzen. Sie haben ungefähr folgende Zusammensetzung: 80–85% *Fe*, 4–8% *Cu*, 1–3% *Ni*, 3–4% *Co*, 4–9% *Mo*, 0,5–1% *Si*, 1–2% *S*, 2–3% *P*, etwa 1% *C*, etwa 0,05% *As*. Der Entfall an diesen Sauen beträgt bei einem Durchsatz von etwa 1 Million *t* Schiefer 500–1000 *t* jährlich. Dadurch, daß es einerseits gelang, den Molybdäninhalt dieser durch die starken Verunreinigungen sonst wertlosen Abfallprodukte nutzbar zu machen (DEUTSCHE MOLYBDÄNWERKE, *D. R. P.* 301334 [1917], 310794 [1918]), andererseits ein Weg gefunden wurde, um das in den Gesteinen enthaltene Molybdän in höherem Maße

abzuscheiden (DEUTSCHE MOLYBDÄNWERKE, *D. R. P.* 302 434 [1916], 303 225 [1917]), ruckte das Vorkommen des Mansfelder Flozes wahrend des Krieges in die Reihe der wichtigsten mitteleuropaischen Rohstoffquellen fur Molybdan

Gewinnung des Molybdäns. Bei der Verarbeitung der Rohstoffe wird teils die unmittelbare Gewinnung von Molybdanmetall, teils die Bildung von *Mo*-Verbindungen als Zwischenprodukte zur Metallgewinnung erstrebt.

1. Verarbeitung von Molybdänglanz unmittelbar auf Molybdänmetall.

Die Herstellung von Molybdan unmittelbar aus Molybdanglanz versuchten MUTHMANN und MAI (*A* 355, 100 [1907] und MAI, Diss Munchen 1906) durch Umsetzung des Erzes mit Cer-Mischmetall (etwa 45% *Ce*, 20% *Di*, 20% *La*, 15% *Sa Ga, Yt, Er*). Sie erhielten wohl ein schwefelfreies Metall, welches aber noch *Fe* und *Al* enthielt Eine Entschwefelung des Erzes durch Erhitzen mit Fe_2O_3 bzw. MnO_2 gelang nicht, ebensowenig mit Hilfe von MoO_3 oder MoO_2 Wohl aber konnte durch Verschmelzen mit CaO oder noch besser mit $CaO + C$ Entschwefelung erzielt und durch Zuschlag von Flußspat (neben $CaO + C$) ein ziemlich reines Metall mit 97,6% *Mo* bei 1,8 *Fe*, frei von *Si* und *S*, gewonnen werden Die Entschwefelung von MoS_2 durch Verschmelzen mit $CaO + C$ behandeln auch LEHMER (*Metallurgie* 3, 549 und 596 [1906]), BROWN (*Trans. Amer. Chem Soc* 9, 109 [1906]), BECKET (*A. P* 835 052 [1906]), DOMINION MOLYBDENITE Co. (*Journ Soc chem Ind* 39, 492 A [1920]). NORSKE MOLYBDEN PRODUKTER (*D R P* 377 545 [1921]) wollen Molybdanglanz mit Alkali- oder Erdalkalimetallen (*Na, Ca, Mg*) bzw Verbindungen derselben, aus denen die Metalle im Verlaufe der Reaktion frei werden (Boride, Carbide, Hydride, Nitride) oder *KCN* entschwefeln Ferner soll das Erz entschwefelt werden (*D R P* 371 435 [1921]) durch Zusammenschmelzen mit Metallen der Eisengruppe, *Cr, Cu* sowie *Pb, Bi, Sb* oder Carbiden des Chroms und Mangans Fur die praktische Ausfuhrung kommt hier wohl nur die Anwendung von Eisen in Betracht

Nach BOERICKE (*A. P* 958 851 [1909]) soll mit metallischem Mangan, nach BECKET (*A P* 855 157 [1907]) mit Silicium entschwefelt werden. Durch Verschmelzen von Molybdanglanz mit $Fe_2O_3 + C$ bzw. $MnO_2 + C$ erhielten SARGENT und WEITZENKORN (*A. P* 1 401 924 [1920], 1 401 927 [1920]) ein Metall mit weniger als 0,1% *S*. LEHMER (*Metallurgie* 3, 549, 596 [1906]) konnte durch Verschmelzung mit Oxyden nach der Gleichung $4\,MO + MoS_2 = (4\,M + Mo) + 2\,SO_2$ — wobei *M* bedeutet Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und *Cu* — eine Entschwefelung nicht erreichen.

Die alteren Angaben von V D PFORDTEN (*B* 17, 731 [1884]) und GUICHARD (*Compt rend Acad Sciences* 122, 1270 [1896]) uber die Dissoziation von MoS_2 bei hoher Temperatur bestatigend, ließen sich LEDERER und WESTINGHOUSE CO (*A P.* 1 659 205 [1924]) ein Verfahren schutzen zur Gewinnung von reinem Molybdanmetall durch Erhitzung von MoS_2 in Wasserstoffatmosphare auf 1000° oder im Vakuum auf 1200°

Eine technische Bedeutung kommt allen diesen Verfahren kaum zu, da das erhaltene Molybdänmetall für feinmetallurgische Zwecke zu unrein ist, andererseits die beschriebenen Fabrikationswege sämtlich ein ungeschmolzenes Metall liefern, wodurch die Trennung von der Gangart des Erzes bzw. den Zuschlägen technisch schwierig und unzureichend erfolgt. Für großtechnischen Bedarf geht man ausschließlich den Weg uber das Ferromolybdän, welches bei den üblichen Schmelzofentemperaturen flüssig ist und ein günstigeres technisches Arbeiten bei der direkten Umsetzung des Molybdanglanzes gestattet.

2. Verarbeitung von Molybdänglanz unmittelbar auf Ferromolybdän.

Durch Verschmelzen von Molybdänglanz mit Kalk und Kohle unter Zusatz von eisenhaltigen Stoffen nach der Gleichung. $MoS_2 + 2\,CaO + 3\,C + FeO = FeMo + 3\,CO + 2\,CaS$ erhält man, wegen der Schwerschmelzbarkeit der ganzen Mischung, keine guten Ausbeuten (LEHMER, *Metallurgie* 3, 549, 596 [1906]; KEENEY, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 24, 187 [1913]). Besser kommt man zum Ziel, wenn man unter Zuschlag von schwefelbindenden Metallen verschmilzt. BOERICKE (*A P* 958851 [1909]) schlagt hierzu *Mn* vor. SARGENT und WEITZENKORN (*A P.* 1 401 924 [1920]) verwenden mit dem gleichen Ziel $MnO_2 + C$, und TURNER (*E. P.* 184 912 [1921]) $MnO_2 + Al$ BECKET (*A. P* 855 157 [1907]) schlägt die Entschwefelung durch Verschmelzen mit Ferrosilicium vor nach der Gleichung: $MoS_2 + FeSi = FeMo + SiS_2$. ELEKTRIZITATSWERK LONZA (*E. P* 185 745 [1922]) laßt sich die Verwendung von *Si, Ca, SiCa, SiAl* für die Entschwefelung schützen. Ein Patent der NORSKE MOLYBDEN PRODUKTER (*D. R. P.* 371 435 [1921]) verlangt umfassenden Schutz für die Verwendung von *Cr, Mn, Fe, Ni, Pb, Zn, Sb, Bi*, ferner von Carbiden des *Cr* und *Mn* bzw. Bildungsgemischen der genannten Metalle und sogar von Alkalien zur Reduktion von MoS_2. Wirtschaftlich kommt wohl in erster Linie das Eisen hierfür in Betracht.

Die Entschwefelung von MoS_2 durch Eintragen in ein geschmolzenes Eisenbad ($MoS_2 + 3\,Fe = 2\,FeS + FeMo$) ist im übrigen schon Gegenstand des *D. R. P.* 334 065 [1918] von P. MÜLLER.

Bei allen diesen Verfahren ist nicht zuverlässig in einem Arbeitsgang zu erreichen, daß einerseits der Schwefel vollkommen abreagiert und auf der anderen Seite kein Überschuß des Reduktionsmetalls in dem erschmolzenen Produkt verbleibt. Man arbeitet deshalb zweckmäßig ohne Überschuß des Entschwefelungsmittels und schließt an die Reaktionsschmelzung eine Raffinationsschmelzung an, bei welcher man durch Zuschlag von Kalk und Kohle bis zu dem gewünschten Grade entschwefelt. Die Raffinationsschmelzung wird zweckmäßig in einem anderen, ähnlichen Ofen (gleicher Art) ausgeführt wie die Reaktionsschmelzung (s. unter Ferromolybdän S. 654 sowie Bd. **IV**, 314).

3. Aufschluß von Molybdänglanz durch Rösten, Chlorieren u. s. w.

Den einfachsten Weg zur Gewinnung von oxydischem Molybdän aus MoS_2 stellt die Röstung dar, wie sie schon von BERZELIUS (*A.* **4**, 153 [1825]; **6**, 331, 369 [1826]; **7**, 261 [1826]), SVANBERG und STRUVE (*Journ. prakt. Chem.* **44**, 257 [1848]), WÖHLER (*A.* **100**, 376 [1856]), BRUNNER (*Dinglers polytechn. Journ.* **150**, 372 [1858]) u. a. angewendet und beschrieben wurde.

Für die Röstung im technischen Maßstab ist eine nicht zu geringe Korngröße des Erzes, etwa 60 – 120 Maschen, zweckmäßig, so wie das Erz aus den Flotationsapparaten kommt; bei größerer Feinheit liegt das Erz zu dicht im Ofen, auch tritt leicht Verstäubung ein. Die Röstung erfolgt bei etwa 600°. Der Röstprozeß ist exotherm und führt, wenn einmal begonnen, zu starker Wärmeentwicklung; da MoO_3 schon bei 790° sublimiert, muß die Temperatur im Röstofen scharf überwacht werden. Die Röstanlage muß hierzu eine zuverlässige Regulierung der Heizung wie der Röstluftmenge gestatten. Man hat deshalb bisher für die Molybdänglanzröstung mit Erfolg nur Muffelöfen verwendet, die eine solche Regelung eher ermöglichen als die sonst üblichen Röstöfen, bei denen die Feuergase in den Röstraum selbst gelangen können. In jedem Falle aber sind Auffangevorrichtungen für etwa entweichende MoO_3-Dämpfe (und Flugstaub) nicht zu entbehren. Die üblichen Naß- oder Trockengasreinigungsapparate sind hierfür geeignet. Es muß nur darauf Rücksicht genommen werden, daß sich neben SO_2 auch SO_3 in nicht unerheblichen Mengen bildet. Bei der Röstung geht auch der größte Teil etwa vorhandenen Arsens fort. Ein zu hoher Gehalt an Kupfer und Eisen im Erz behindert die Röstung, da diese Bestandteile das Zusammenbacken begünstigen. Die beendete Röstung kann man im Betrieb kontrollieren durch Aufschlämmen einer Probe in Natronlauge.

Die Überführung von MoS_2 in MoO_3 durch anodische Elektrooxydation wird von PEARSON, CRAIG und DURELCO LTD. (*E. P.* 185 842 [1921]) bzw. von PEARSON und CRAIG (*A. P.* 1 462 421 [1922]) vorgeschlagen. Hierzu wird das auf etwa 200 Maschen zerkleinerte Erz auf einer plattenförmigen Anode aus einem Metall, welches sich schwerer oxydiert als *Mo*, der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Je nachdem man einen sauren Elektrolyten (H_2SO_4) oder einen alkalischen ($NaOH$) wählt, wird entweder MoO_3 an der Anode zurückbleiben oder sich zu Molybdat lösen, während die anderen Bestandteile des Erzes umgekehrt im ersten Falle in Lösung gehen (außer SiO_2) und im zweiten Falle ungelöst bleiben.

Eine ganze Reihe von Verfahren schließt Molybdänglanz durch Chlorierung auf. LEDUC (*F. P.* 398 539 [1908]) behandelt Molybdänglanz bei schwacher Rotglut mit einem Strom von Luft und Chlorwasserstoff, wodurch Molybdänoxychlorid verflüchtigt wird. SVENSSON (*Trans. Amer. electrochem. Soc.* **51**, 51 [1927]) gelingt es, aus geröstetem Erz von 70 Maschen Korngröße durch Behandlung mit Chlorwasserstoff bei 650° 80 – 90% des Molybdäns zu verflüchtigen, wobei *Al* und *Fe* zum Teil mitgehen. Aus dem Rückstand können mit verdünnter Salzsäure weitere 5 – 10% des *Mo* gewonnen werden. Mit Chlorgas werden weniger gute Ergebnisse erzielt. DOERNER (*A. P.* 1 299 559 [1917], 1 299 560 [1918], 1 329 380 [1919]) erhitzt das Erz in freiem Chlor oder mit einer chlorliefernden Verbindung, z. B. einem Chlorid, auf 500° zur Bildung von flüchtigem Molybdänchlorid oder -oxychlorid. Die Reaktion kann auch so ausgeführt werden, daß man das Erz in einem Chloridbade der Schmelzelektrolyse aussetzt, wobei das freiwerdende Chlor in gleicher Weise zur Bildung von Molybdänchlorverbindungen führt. FÖRLAND (*D. R. P.* 340 326 [1920]) behandelt bei 268° mit Chlorgas, wobei nur Molybdänchlorid abdestillieren soll. DYSON und AITCHISON

(*D. R. P.* 404 527 [1921]) verwenden zur Chlorierung Halogenwasserstoff bzw. Mischungen von Halogen und Wasserstoff und wählen die Arbeitsbedingungen derart, daß selektiv die Bildung von Molybdänchlorid und seine Verflüchtigung eintritt (in erster Linie für die Aufarbeitung von *W*- und *Cr*-Erzen gedacht).

Die Oxydation von Molybdänglanz durch Salpetersäure, an sich bereits bekannt, ist Gegenstand des *Norw. P.* 33720 [1918] von RODLAND ANNABLE und THE FERRO ALLOYS SYNDICATE LTD (*E. P.* 5031 [1906]; *F. P.* 370 645) erhitzen das gemahlene Roherz im Flammofen unter Rühren mit Alkalicarbonat, Alkalihydroxyd oder einer Mischung von beiden zum Schmelzen und leiten einen Strom von Luft und Dampf durch die Schmelze Es entsteht Alkalimolybdat, welches durch Auslaugung der Schmelze gewonnen werden kann. Ein restloser Aufschluß scheint auf diesem Wege nicht leicht durchführbar.

4. Aufschluß von abgeröstetem Molybdänglanz.

Größere technische Bedeutung hat die Verarbeitung von abgeröstetem Molybdänglanz. Dieser kann durch Schmelzen mit wasserfreiem Alkali leicht in Alkalimolybdat übergeführt werden. Man verwendet zweckmäßig Natriumcarbonat (100 Tl. Röstgut mit etwa 80% MoO_3, 90 Tl. calcinierte Soda); Natriumhydroxyd gibt einen schlechter filtrierbaren Aufschlußrückstand. Die Arbeit kann in einem Flammofen in der Art der alten Sodahandöfen ausgeführt werden, die ein häufiges Durcharbeiten durch seitliche Arbeitstüren gestatten. Die Ofensohle wird zweckmäßig aus gußeisernen Herdplatten gebildet. Eine Erhitzung über mittlere Rotglut hinaus muß vermieden werden, da sonst leicht Verdampfung des Alkalimolybdats eintritt und überdies zu viel Kieselsäure mit aufgeschlossen wird. Etwa im Erz vorhandenes Wismut verbleibt in der Hauptsache im Rückstand, Kupfer geht zu geringem Teil in lösliche Form über (s. unter anderen PERRET, *D. R. P.* 264 373 [1910], *E. P.* 26777 [1910], 15181 [1911], sowie CANADIAN GENERAL ELECTRIC CO., *Canad. P.* 229 381 [1921]; HERRENSCHMIDT, *F. P.* 328 421, 334 333 [1903]; FARUP, *Norw. P.* 37965 [1916]; HAMILTON, *A. P.* 1 399 554 [1917]). Zur Verbesserung des Aufschlusses werden vielfach Zusätze von Oxydationsmitteln ($KClO_3$, $NaNO_3$) und Halogenverbindungen ($NaCl$, NaF, $CaCl_2$, CaF_2) vorgeschlagen (BLANCH, *F. P.* 521 025 [1920]; *D. R. P.* 330 987 [1920]; EKELEY und STODDARD, *E. P.* 122 051 [1918]; *A. P.* 1 255 144 [1918]).

Wenn der Molybdänglanz keine zu großen Mengen Eisen enthält, so kann man durch einfache Auslaugung mit wässerigen Alkalilösungen zu guter Ausbeute gelangen. Dieser Weg hat den Vorteil, daß die Verarbeitungskosten nicht so sehr vom Prozentgehalt abhängig sind, so daß auch arme Erze noch wirtschaftlich verarbeitet werden können; außerdem wird die Kieselsäure der Gangart hier weniger aufgeschlossen. Ätzalkalien zeigen hier den gleichen Nachteil wie beim Schmelzaufschluß, der Rückstand wird schwer filtrierbar. Zweckmäßiger verwendet man Alkalicarbonate. Für die Auslaugung von 100 *kg* abgeröstetem Molybdänglanz mit etwa 80% MoO_3 werden etwa 120 *kg* calcinierte Soda in 0,3 m^3 Wasser bei etwa 90° benötigt.

Wenn man ein vollkommen alkalifreies Produkt gewinnen will, so kann man auch Ammoniak zur Auslaugung verwenden. Es ist natürlich teurer. Außerdem wird ein Kupfergehalt des Erzes damit quantitativ in Lösung gebracht (s. HAMILTON, *A. P.* 1 399 554 [1917]; BECKET und HOLLADAY, *A. P.* 1 403 477 [1918]; GILES und GILES, *A. P.* 1 293 402/4 [1918]). GILES und GILES (*A. P.* 1 388 857 [1918]) wenden für die Auslaugung Druck an. KISSOCK (*A. P.* 1 403 035 [1918]) behandelt das molybdänhaltige Erz mit der Lösung eines Alkalisulfids zwecks Auflösung des Molybdäns.

Einen elektrolytischen Aufschluß von abgeröstetem Molybdänglanz wenden METAL PATENTS LTD. (*F. P.* 552 669 [1922]) an. Das Erz wird hierzu mit einem sauren oder alkalischen Elektrolyten zu einem Brei angerührt und dieser an einer plattenförmigen Anode der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. In einem sauren Bade lösen sich *Fe*, *Al* usw., während *Mo* ungelöst bleibt und durch Ammoniak von der ebenfalls zurückgebliebenen Kieselsäure befreit werden kann In einem alkalischen Elektrolyten löst sich *Mo* (und etwas Kieselsäure), und es bleiben *Fe* und *Al* im Rückstand.

5. Aufschluß von Gelbbleierz.

Das von GIN (*Elektrochem. Ztschr.* **20**, 253 [1913 14]) vorgeschlagene Verfahren des direkten Verschmelzens von Gelbbleierz nach den Gleichungen:

$$PbMoO_4 + MgCO_3 + C = MgMoO_4 + Pb + CO_2 + CO \text{ und}$$
$$2\,MgMoO_4 + FeSi_2 + 2\,C = Mo_2Fe + 2\,MgSiO_3 + 2\,CO$$

kommt für eine wirtschaftliche Gewinnung des Molybdäns bei dem niedrigen Gehalt der Gelbbleierze kaum in Frage, um so weniger, da Bleimolybdat wie auch Magnesiummolybdat bei den notwendigen Temperaturen schon flüchtig sind.

Ein Vorschlag von NICOLARDOT (Industrie des Métaux Secondaires 106 [1918]), Gelbbleierz durch Schmelzen mit Bisulfat aufzuschließen und den Trockenrückstand der Lauge dieser Schmelze durch Glühen mit Kohle und Schwefel in MoS_2 überzuführen, hat keine technische Bedeutung.

PELLEGRIN (*A. P.* 1 286 400 [1918]) behandelt das auf 150 Maschen zerkleinerte Erz mit starker Schwefelsäure, wobei sich MoO_3 löst. Aus der Lösung wird nach Neutralisation das Molybdän als Sulfid gefällt.

HEAD und MILLER (*Engin-Mining Journ.* **126**, 828 [1928]) rösten chlorierend unter Zusatz von 10% Natriumchlorid bei 800–850°. Hierbei wird das Blei verflüchtigt. Der Rückstand wird mit dem gleichen Gewicht an Kohle auf 1000° erhitzt, wobei eine Legierung mit 80–86% *Mo* und 11–12% *Fe* erhalten wird. HERTEL (*Metall u. Erz* **26**, 115 [1929]) behandelt das feingemahlene Erz bei 390° mit Chlorwasserstoff. Hierbei wird *Mo* verflüchtigt, während das Blei als Chlorid zurückbleibt.

Das CONSORTIUM FÜR NASSMETALLURGIE (*D. R. P.* 414 628 [1923]) erhitzt Gelbbleierz bzw. bleimolybdathaltiges Material mit konzentrierter Chloridlösung ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) unter Zusatz von so viel Salzsäure, daß $PbMoO_4$ in $PbCl_2$ und MoO_3 zersetzt wird (10–20% Überschuß). Das Bleichlorid löst sich dann in der heißen Chloridlösung und kann durch Auskrystallisieren gewonnen werden.

Üblich ist der alkalische Aufschluß mit Soda und Koks nach folgender Gleichung: $PbMoO_4 + Na_2CO_3 + C = Na_2MoO_4 + CO_2 + CO + Pb$. Das Erz muß hierzu mehlfein gemahlen werden. Der Aufschluß erfolgt in gewöhnlichen Fortschaufelungsöfen mit eiserner Herdplatte bei mittlerer Rotglut. Das Blei wird hierbei in Form von kleinen Kügelchen gewonnen. Ein geringer Sandzusatz verbessert den Aufschluß. Ein Erz mit etwa 25% MoO_3 erfordert etwa folgende Mischung: 1000 Tl. Erz, 300 Tl. calcinierte Soda, 250 Tl. Koks, 200 Tl. grober Sand.

KISSOCK (*A. P.* 1 218 412 [1915]) arbeitet bei solcher Temperatur und mit einem solchen Sodaüberschuß (60–80 Tl. auf 100 Erz), daß das reduzierte Blei wie auch die molybdänhaltige Schlacke flüssig abgezogen werden können. Das Blei enthält sämtliches im Erz enthaltene Silber, Gold und Kupfer.

In wässeriger Lösung wirken Soda und Ätzalkalien erst unter höherem Druck aufschließend. Besser ist die Anwendung von Schwefelalkalien, welche gleichzeitig das Blei angreifen (KISSOCK, *A. P.* 1 403 035 [1918]; BONARDI, *Chem. metallurg. Engin.* 21, 134 [1919]). Das Erz wird hierzu feinst gemahlen (höchstens 10% Rückstand auf dem 5000-Maschen-Sieb) und mit kochender Schwefelalkalilösung (am besten Schwefelnatrium) behandelt nach der Gleichung:

$$PbMoO_4 + 4\,Na_2S = MoS_3 \cdot 4\,Na_2O + PbS.$$

Die Weiterverarbeitung der Laugen ist wegen des Schwefelgehaltes mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Die DEUTSCHEN MOLYBDÄNWERKE (*D. R. P.* 301 676 [1916], 301 677 [1916]) entfernen den Schwefel aus den Laugen in sinnreicher Weise, indem sie diese mit frischem Erz in der Hitze verrühren. Das Blei bindet dann den Schwefel in der Lauge, und man erhält schwefelfreie Alkalimolybdatlösungen:

$$MoS_3 \cdot 4\,Na_2O + 3\,PbMoO_4 = 4\,Na_2MoO_4 + 3\,PbS.$$

Die Entschwefelung kann in ähnlicher Weise auch durch andere oxydische Bleiverbindungen und durch Eisenhydroxyd erfolgen. Sinngemäß kann für die Umsetzung auch Schwefelammonium Anwendung finden.

6. Herstellung oxydischer Molybdänprodukte aus Alkalimolybdatlaugen.

Alkalimolybdate sind weniger um ihrer selbst willen von Bedeutung, als vielmehr deshalb, weil alle beschriebenen chemischen Aufarbeitungsmethoden von Molybdänerzen unmittelbar oder mittelbar zu Alkalimolybdatlaugen führen. Diese Laugen vor der Weiterbearbeitung von Fremdbestandteilen zu befreien, ist in allen Fällen nötig.

Aus den Aufschlußlaugen mit Soda wird ein etwaiger Überschuß von Soda durch Eindampfen auf 37—40° *Bé* praktisch *Mo*-frei zur Abscheidung gebracht. Die Abscheidung des Alkalimolybdats selbst erfolgt dann durch Eindampfen auf 47—48° *Bé*. SiO_2 wird restlos nur durch Umkrystallisierung entfernt; der größte Teil läßt sich aber auch abscheiden, indem man in der Kälte mit Salz-, Schwefel- oder Kohlensäure nahezu neutralisiert. Auch durch Einrühren von überschüssiger technischer Molybdänsäure läßt sich die Neutralisation erreichen und das SiO_2 größtenteils ausfällen (HERRENSCHMIDT, *F. P.* 334 333 [1903]; PERRET, *D. R. P.* 264 373 [1910]). PERRET (*D. R. P.* 265 769 [1913]) entkieselt durch Zusatz von Aluminiumsalzen, GILES und GILES (*A. P.* 1 293 402, 1 388 857 [1918]) durch partielle Fällung mit Kalkmilch. Phosphor und Arsen werden durch ammoniakhaltige Magnesialauge abgeschieden (EKELEY und STODDARD, *E. P.* 122 264 [1918]) oder als Zirkonphosphat (WITTIG, *E. P.* 218 981 [1924]) oder auch durch Fällung als Eisen- bzw Aluminiumphosphat (STERN-ANDERSEN CO., *Norw. P.* 34740 [1917]). WESTLING und ANDERSEN (*E. P.* 115 274 [1917]) führen letzteren Arbeitsweg derart aus, daß sie zunächst mit überschüssigem Eisen- oder Aluminiumsalz ein phosphor- und arsenhaltiges Eisenmolybdat fällen:

$$3\,Na_2MoO_4 + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,Na_2SO_4 + Fe_2(MoO_4)_3$$

und dieses dann durch Digerieren mit reiner Alkalilösung (Na_2CO_3 oder NH_3) zu reinem Alkalimolybdat umsetzen:

$$Fe_2(MoO_4)_3 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = 3\,(NH_4)_2MoO_4 + 2\,Fe(OH)_3.$$

Hierbei werden Phosphor und Arsen vom Eisen gebunden gehalten. Kupfer wird aus den Natriummolybdatlaugen unschwer mit den üblichen Kupferfällungsmitteln abgeschieden. CARUS (*D. R. P.* 389 070 [1922]) gewinnt reines Molybdat aus technischen, ätzalkalischen Laugen, indem er aus ihnen mit Strontium- oder Bariumsalzen die entsprechenden Molybdate ausfällt, aus denen durch Säurebehandlung dann einerseits Molybdänsäure, andererseits wieder die Strontium- und Bariumsalze gewonnen werden.

Calciummolybdat (Molybdänkalk) ist als Zwischenprodukt für die Herstellung von Ferromolybdän und Molybdänstahl von Bedeutung. Man fällt das Salz aus den entsprechend gereinigten Alkalimolybdatlaugen durch Zusatz von Chlorcalcium oder Kalkmilch heiß in neutraler oder schwachalkalischer Lösung. Bei zu starker Alkalität ist die Fällung unvollständig. Ein etwaiger $CaSO_4$-Gehalt kann durch Auskochen mit neutraler Natriummolybdatlösung weitgehend entfernt werden.

Ein technisches, für die Weiterverarbeitung auf Ferromolybdän oder Molybdänstahl vollkommen geeignetes Produkt erhält man auf einfachste Weise durch Kochen einer Aufschlämmung von abgeröstetem Molybdänglanz in Wasser mit Kalkmilch oder durch Erhitzen von abgeröstetem Molybdänglanz mit gebranntem Kalk (POKORNY, *D. P. a.* 49853 [1925]; *D. R. P.* 473 991 [1925]). Der auf diesem Wege erzeugte Molybdänkalk enthält die Gangart des Erzes und dessen Verunreinigungen, die aber bei Erzen handelsüblicher Beschaffenheit die für Ferromolybdän bzw. Molybdänstahl zulässigen Grenzen nicht übersteigen. AMPÈREGESELLSCHAFT, DR. ROTHE und DIEFENTHÄLER (*D. R. P.* 337 961 [1920]; *E. P.* 160 143 [1921]) verpressen Molybdänsäure mit kohlensaurem Calcium unter Anfeuchten dieses Breies und trocknen dann; in der Ofenhitze vereinigen sich die beiden Komponenten zu Calciummolybdat, ohne daß Sublimationsverluste an MoO_3 befürchtet werden müssen. KISSOCK (*A. P.* 1 501 414 [1922]) röstet Molybdänglanz in Mischung mit kohlensaurem Calcium ab und erhält so technischen Molybdänkalk. Es ist schwierig, auf diesem Wege ein genügend schwefelfreies Produkt zu gewinnen.

Eisenmolybdat wird durch Fällung von neutralen Alkalimolybdatlösungen mit Ferri- oder Ferrochlorid bzw. Ferri- oder Ferrosulfat als braungelber Niederschlag erhalten (STERN-ANDERSEN CO, *Norw. P.* 34740 [1917]; COUPE ANNABLE und THE FERRO ALLOYS SYNDICATE, *E. P.* 5031 [1906]; STERNBERG und DEUTSCH, *D. R. P.* 72901 [1892]). KISSOCK (*A. P.* 1 514 972 [1924]) will durch Abröstung von Molybdän-

glanz in Mischung mit FeO oder FeS_2 ein technisches, für die metallurgische Weiterbearbeitung geeignetes Eisenmolybdat gewinnen.

Molybdänsäure (MoO_3), ist die wichtigste Molybdänverbindung. Sie entsteht bei der Abröstung von Molybdänglanz und kann aus dem Röstprodukt durch Sublimation oberhalb etwa 800° in reinem Zustand gewonnen werden. Dieser Arbeitsweg ist Gegenstand einer Reihe von Verfahren.

ROBERTSON und O'BRIEN (*A. P.* 1 118 150 [1913]; *E. P.* 28069 [1913], 147 470 [1918]) führen die Abröstung von Molybdänglanz zu diesem Zwecke bei etwa 800° durch. Ein etwaiges Backen wird verhindert durch Beimengen von Sand oder gebranntem Kalk. Die Röstung kann auch im Sauerstoffstrom erfolgen. Die sublimierende Molybdansäure wird in Sackfiltern aufgefangen. WESTBERG und EDWIN (*Norw. P.* 34454 [1919]) erhitzen Molybdanglanz zunächst in Wasserstoffatmosphare zur Bildung von metallischem Molybdan und oxydieren dieses dann (brikettiert) in einer geschlossenen Apparatur in Sauerstoffatmosphäre bei solcher Temperatur, daß die gebildete Molybdänsäure in die kälteren Teile des Behälters sublimiert. WEITZENKORN (*A. P.* 1 401 932 [1920]) schmilzt Molybdänglanz mit Manganoxyden zusammen und blast durch die Masse Sauerstoff, wobei die Molybdänsäure sublimiert. DEUTSCHE GLUHFADENFABRIK und SCHWARZKOPF (*D. R. P.* 480 287 [1926]) erhitzen den in üblicher Weise abgerösteten Molybdanglanz in einem schräg gestellten, sich drehenden elektrisch geheizten Tiegel bis zum *Schmelzp.* und blasen einen Luftstrom über die Schmelze. Die verdampfende Molybdänsäure wird hierbei in Form eines feinkrystallinischen Sublimats gewonnen.

Zu diesen verschiedenen Sublimationsverfahren ist zu bemerken, daß ein Arsengehalt im Erz und auch etwa darin enthaltenes Wismut zum Teil mit in das Sublimationsprodukt gelangen, so daß in einem einzigen Arbeitsgang auf eine einwandfrei reine Molybdänsäure nicht ohne weiteres gerechnet werden kann. Ein Eisen- und Kupfergehalt im Erz bindet bei den hohen Arbeitstemperaturen einen entsprechenden Teil des Molybdäns teils durch Bildung von Molybdaten, teils dadurch, daß sie Molybdän umhüllen. Die physikalische Beschaffenheit der durch Sublimation gewonnenen Säure ist auch nicht ohne weiteres für ihre Verarbeitung auf Molybdändraht geeignet (s. S. 642, 648).

Für die Großfabrikation wählt man deshalb fast ausschließlich den Weg über Alkalimolybdat. Alkalimolybdate werden, am besten bei etwa 90°, sowohl in Form der trockenen Salze wie auch in wässeriger Lösung durch Säuren zersetzt unter Bildung des betreffenden Alkalisalzes und freier Molybdänsäure (Hydrat). Ein größerer Säureüberschuß muß vermieden werden, da sonst Molybdänsäure wieder gelöst wird (Kongo deutlich blau). Die so abgeschiedene Molybdänsäure enthält noch gebundenes Alkali; das Produkt ist aber unmittelbar geeignet z. B. für die Reduktion zu technischem Molybdänmetall durch Kohle. Um alkalifreie Molybdänsäure zu gewinnen, muß man über Ammoniummolybdat gehen und entweder dessen wässerige Lösung mit Säure (HCl) bis zur Kongo-Reaktion bei etwa 90° zersetzen oder das feste Salz verglühen. Handelsprodukt ist sowohl ein Hydrat mit 7—12% Glühverlust (H_2O+NH_3) wie auch Anhydrid. Für die Herstellung von Molybdänmetall zur Glühfadenfabrikation ist ein sehr hoher Reinheitsgrad erforderlich, u. zw. werden vorgeschrieben maximal 0,05% Chlorierungsrückstand (bei 400° im Chlorschwefelstrom bestimmt), 0,03% $(Al+Fe)_2O_3+SiO_2$, 0,05% Erdalkalien, Freiheit von Phosphor und Arsen, 0,02% Ammoniak-Unlösliches. In physikalischer Beziehung ist die amorphe Form erwünscht. Des weiteren spielt eine nicht unbedeutende Rolle das Schüttgewicht, welches man durch Wahl der Arbeitsbedingungen bei der Fällung (Temperatur, Konzentration, Acidität u. s. w.) und Glühung im Bereiche zwischen 1 und 2,3 *g* je *cm*³ beliebig variieren kann.

Ammoniummolybdat. Die Herstellung erfolgt durch Lösen von reiner Molybdänsäure in Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses (die Lösung darf nur eben nach Ammoniak riechen). Die *Si-*, *As-* und *P*-freie, vollständig klare Lösung wird, am besten in Porzellanschalen, auf 42—43° *Bé* eingedampft und dann an eingehängten Glasstäben zur Krystallisation gebracht. Man kann das Eindampfen auch umgehen, indem man reine Molybdänsäure in nur so viel wässerigem Ammoniak löst, wie der Grädigkeit von 42—43° *Bé* entspricht, wenn nötig unter Verwendung von wasserfreiem, verdichtetem Ammoniak; beim Erkalten fällt dann das Salz aus.

Nur ein Salz von der Zusammensetzung $3(NH_4)_2O \cdot 7\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$ bzw. $5(NH_4)_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot H_2O$ (Ammoniumparamolybdat) ist haltbar. Ammoniakreichere Salze verwittern an der Luft. Das handelsübliche Salz stellt farblose, 6seitige monokline Prismen dar mit Zwillingsstreifung. In dickeren Schichten hat das Salz einen grünlichen Stich. Es enthält etwa 81,5% MoO_3. Verlangt wird vollkommene Wasserlöslichkeit und Freiheit von *Si*, *P* und *As*.

Die Reinheitsprobe wird folgendermaßen ausgeführt: 1 *g* des Salzes, in 15 cm^3 Ammoniak (0,910) und 25 cm^3 Wasser gelöst und mit 150 *g* Salpetersäure (1,20) versetzt, dürfen nach mindestens 2stündigem Stehen keine gelbe Ausscheidung zeigen; das Salz ist dann als frei von P_2O_5 und SiO_2 zu bezeichnen. Gelbfärbung zeigt Spuren P_2O_5 an. Schwefelammonium darf die ammoniakalische Lösung nicht verändern (Abwesenheit von *Cu, Pb, Fe*). Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf mit Bariumchlorid keine SO_4- und mit Silbernitrat keine *HCl*-Reaktion geben.

Für die Wiedergewinnung von Ammoniummolybdat aus den Rückständen von der Phosphorbestimmung sind eine Reihe von Methoden vorgeschlagen worden (MALOWAN, *Chem.-Ztg.* **42**, 410 [1918]; KINDER, *Stahl u. Eisen* **36**, 1094 [1916]; LYNAS, *Chem. metallurg. Engin.* **19**, 169 [1918]; NEUBAUER und WOLFERTS, *Ztschr. analyt. Chem.* **58**, 445 [1919]; FRIEDRICH, *Chem.-Ztg.* **40**, 560, 718 [1916]; **41**, 674 [1917]), von denen die von FRIEDRICH am einfachsten scheint.

Molybdändioxyd (MoO_2) wird wegen seiner Nichtflüchtigkeit für manche Zwecke — vor allem für Schmelzreduktionen — an Stelle von MoO_3 verwendet. Man erhält es durch Reduktion von Molybdänsäure bei 450—500° mit Wasserstoff oder Leuchtgas bis zum Aufhören der reichlichen Wasserbildung (BILTZ und GÄRTNER, *B.* **39**, 3370 [1906]; MUTHMANN und MAI, *A* **355**, 100 [1907]; FRIEDHEIM und HOFFMANN, *B.* **35**, 791 [1905]) oder durch Calcinieren von Ammoniummolybdat bzw. einer Mischung von Molybdänsäure mit einem Ammoniumsalz unter Luftausschluß (GUICHARD, *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 514 [1901]), ferner auch durch Schmelzelektrolyse von Alkalimolybdat oder Molybdänsäure. Eine Mischung niederer Molybdänoxyde (MoO_2, Mo_2O_3) erhält man bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure etwas angesäuerten Alkalimolybdatlaugen (ARSDALE, SILL und SILL, *A. P.* 1508629 [1922]).

7. Reduktion oxydischer Molybdänverbindungen.

Die Herstellung von reinstem Molybdänmetall, wie es für die Fabrikation von Drähten für Glühlampen und Radioröhren gebraucht wird, geschieht durch Reduktion von chemisch reiner Molybdänsäure bzw. von Ammoniummolybdat mit Wasserstoff. An die Molybdänsäure werden zu diesem Zweck sehr hohe Ansprüche hinsichtlich Reinheit und physikalischer Beschaffenheit gestellt (s. o.), da die Bearbeitbarkeit des Metalls durch Spuren von Fremdkörpern ungünstig beeinflußt wird und auch die Körnigkeit der Molybdänsäure auf die Form und Art des Metallkorns von großem Einfluß ist. Die Reduktion der Molybdänsäure bzw. des Ammoniummolybdats erfolgt bei 900—1000°. Man verwendet hierzu elektrisch oder gasgeheizte Röhrenöfen und führt die Molybdänsäure in Schiffchen aus Eisen oder Nickel dem Wasserstoffstrom entgegen gleichmäßig durch das Heizrohr. Man arbeitet zweckmäßig in zwei Stufen, indem man zunächst bei 400—500° zu Mo_2O_3 vorreduziert und dann bei 900—1000° die Reduktion zu Ende führt. Hierzu ist es nicht nötig, zwei Arbeitsgänge auszuführen, sondern man erreicht dies auch durch entsprechende zonenweise Heizung des Rohres. Der Wasserstoffstrom muß sehr lebhaft sein, da der durch die Reaktion entstehende Wasserdampf oberhalb 800° und 350 *mm* Partialdruck das Molybdänmetall wieder oxydiert. Das beste Metall erhält man aus vollkommen amorpher Molybdänsäure. Eine absolut vollkommene Reduktion ist nicht nötig und für manche Arbeitstechnik sogar nicht erwünscht (BURGSTALLER und SCHWARZKOPF, *D. R. P.* 315930 [1912]). Durch Veränderung der verwendeten Wasserstoffmenge kann man die Korngröße des reduzierten Metalls in ziemlich weiten Grenzen variieren. Man kann auch von feinstgepulvertem Ammoniummolybdat ausgehen, dessen Reduktion zu Metall auf gleiche Weise gelingt. Zur Ausführung der Reduktion sind auch Drehöfen vorgeschlagen worden, die sich aber bis jetzt nicht eingeführt haben. Es ist auch vorgeschlagen worden, die Reduktion in der Haupt-

sache durch Kohlenstoff zu bewirken und mit Wasserstoff nur zu Ende zu reduzieren; das Risiko einer Verunreinigung des Metalls hierdurch wird man aber wohl nur dann eingehen, wenn der Preis des Wasserstoffs sehr hoch ist.

Für großtechnische Zwecke, vor allem für den Verbrauch der Stahlindustrie, kommt die Reduktion mit Wasserstoff wegen seines hohen Preises und der geringen Leistung solcher Anlagen kaum in Betracht. Hierfür wird mit Kohle reduziert. Man erhält ein technisches, kohlenstoffarmes Metall durch Reduktion von technischer Molybdänsäure (mit einigen Prozenten Alkali) mit schwefelfreier Kohle (Holzkohle) unter Beimengung eines backenden Kohlematerials (Hartpech, Melasse u. s. w.). Letzterer Zusatz soll eine Entmischung verhindern, die leicht eintritt, da alkalihaltige Molybdänsäure schon bei schwacher Rotglut schmilzt. Der Kohlezusatz wird eben ausreichend für die Reduktion bemessen. Die Reduktion erfolgt in Graphittiegeln in Koks-, Gas- oder Ölfeuer; man erhitzt anfangs langsam zur Erzielung einer Vorreduktion, um Sublimationsverluste zu vermeiden und weil die Mischung zum Schäumen neigt; dann wird stärker bis auf $1200-1400^0$ erhitzt und auf dieser Temperatur mehrere Stunden gehalten. Nach dem Erkalten im geschlossenen Tiegel, dessen Inhalt man am besten durch eine Kohleschicht vor Oxydation schützt, wird das Reduktionsprodukt aus dem Tiegel herausgebrochen, gemahlen und zur Entfernung des überschüssigen Alkalis mit heißem Wasser gewaschen. Man erhält ein Metall mit etwa 96% *Mo*, unter 1% *C*, etwas SiO_2 und *Fe* (STERNBERG und DEUTSCH, *D. R. P.* 69704 [1890], 72901 [1892]). KISSOCK (*A. P.* 1 218 412 [1915]) will Natriummolybdat durch Niederschmelzen mit Kohle im Schachtofen reduzieren. Die Reduktion von Calciummolybdat mit Kohle zum Molybdänmetall ist ebenfalls Gegenstand des Patentes von STERNBERG und DEUTSCH (s. o.). Infolge unzureichender Arbeitstechnik enthält deren Produkt noch 3% Kohlenstoff. Durch Zuschlag von Schwefeleisen zum Calciummolybdat ermöglichen AMPÈREGES. und E. MÜLLER (*D. R. P.* 237 285 [1907]) ein Arbeiten im Schmelzfluß und gewinnen regulinisches Ferromolybdän. Die DEUTSCHEN MOLYBDÄNWERKE (*D. R. P.* 300 011 (1916]) reduzieren Molybdänkalk (das Patent erstreckt sich auf alle Metalle der Chromgruppe) in Gegenwart von überschüssigem Eisen durch Kohlenstoff, wobei auch der im Eisenbad enthaltene Kohlenstoff für die Reduktion ausgenutzt wird. Als Verschlackungszuschlag wird SiO_2 oder Al_2O_3 in Vorschlag gebracht. Das Produkt ist ein Ferromolybdän von größerer Reinheit, als es sich durch die direkte Reduktion von Molybdänglanz erreichen läßt. Das Verfahren kann auch für die Herstellung von Molybdänstahl Anwendung finden.

Die Reduktion von Molybdänsäure mit Aluminium (s. Bd. I, 324, sowie GOLDSCHMIDT, *A.* **301**, 19 [1898]; STAVENHAGEN und SCHUCHARDT, *B.* **32**, 2065 [1899]); NEUSS, Beiträge zur Metallurgie, Steinkopff, Dresden 1921, S. 69) erfolgt sehr stürmisch und unter Verlusten durch verdampfende Molybdänsäure. Man muß die Reaktion durch Zusatz von Flußspat oder Kalk mäßigen (ROSENHEIM und BRAUN, *Ztschr. anorgan. Chem.* **46**, 311 [1905]; GOLDSCHMIDT, *E. P.* 28135 [1911]). Die beste Reduktion mit Aluminium wird erzielt, wenn man von Molybdändioxyd ausgeht (BILTZ und GÄRTNER, *B.* **39**, 3370 [1906]). Aus 80 Tl. MoO_2 und 21 Tl. Aluminiumgrieß wird ein Molybdänmetall mit über 98% *Mo* bei 93% Ausbeute erhalten. Die Reduktion mit Aluminium liefert ein kohlefreies regulinisches Metall, ist jedoch für die Verwendung des Produktes in der Stahlindustrie zu teuer. Außerdem ist ein Aluminiumgehalt bei Molybdänstahl unerwünscht. Für die Reduktion unter Verwendung von Mischmetall (WEISS und AICHEL, *A.* **337**, 370 [1904]) gilt das gleiche.

Die Reduktion von Molybdänsäure mit Silicium verläuft nicht selbstfortschreitend, sondern erfordert eine Zusatzerhitzung. BECKET (*A. P.* 854 018 [1905]) reduziert oxydische Molybdänverbindungen durch Verschmelzen mit Silicium im elektrischen Ofen. NEUMANN (*Ztschr. Elektrochem.* **14**, 149 [1908]) trägt Mischungen von $MoO_2 + Si$ in ein geschmolzenes Bad von Tonerde und Kalk ein. Einen exothermischen Verlauf der Reaktion wollen SKELLEY, MERSON und CONTINUOUS REACTION Co. (*E. P.* 184 843 [1921]) herbeiführen durch Beimischung von $NaNO_3$ oder $NaClO_3$ zu einem Gemenge von Molybdän-, Eisenoxyden und Silicium. STAHLWERKE RICH. LINDENBERG (*D. R. P.* 302 862 [1906]) tragen reine oxydische Verbindungen des Molybdäns in geschmolzenes Ferrosilicium ein.

Es ist noch vorgeschlagen worden, die Reduktion von Molybdän aus seinen oxydischen Verbindungen zu bewirken mit *CaSi* bzw. Calcium (LONZA, *E. P.* 185 745 [1922]; BURGER, Diss. Basel 1907; KUŽEL und WEDEKIND, *F. P.* 419 043 [1909]), ferner mit Siliciumcarbid (BECKET, *A. P.* 858 329 [1907]; BARADUC-MULLER, *Rev. Metallurgie* 8, 673 [1911]), mit Calciumcarbid

(ELECTRIC FURNACES AND SMELTERS LTD., *D. R. P.* 247 993 [1911]), Mangan (BOERICKE, *A. P.* 993 338 [1908]), Bor (BINET DE JASSONEIX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **143**, 169 [1906]), Zink (ZIRKON GLÜHLAMPENWERKE, *D. R. P.* 221 899 [1906]; ZERNING, *A. P.* 1 019 581 [1906]), Titan (HAUFFARD UND ELECTROMETALURGICAL CO., *A. P.* 992 422 [1910]).

Alle diese Verfahren haben eine technische Bedeutung nicht oder — wie die Reduktion mit Calcium und Zink — nur in beschränktem Maße erlangen können. Die Verfahren wurden alle verdrängt durch die Reduktion mit Wasserstoff für reines Molybdän und die Herstellung von Ferromolybdän im elektrischen Ofen durch Kohle- oder Siliciumreduktion, welche heute so entwickelt ist, daß die Erzeugung sehr kohlearmer Ferromolybdänlegierungen auf diesem Weg keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr bereitet.

Durch elektrolytische Reduktion konnte bisher aus oxydischen Verbindungen des Molybdäns weder im Schmelzfluß noch in wässeriger Lösung metallisches Molybdän gewonnen werden. Es ist lediglich gelungen, aus mit Molybdänlösung gesättigter Salzsäure nach Verdünnung mit Wasser auf das 10fache Volumen unter Verwendung einer Quecksilberkathode und 5 $Amp./cm^2$ im kleinsten Maßstabe und mit nur 2% Stromausbeute Molybdänamalgam zu gewinnen (FÉRÉE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 733 [1896]).

8. Gewinnung von Molybdän aus seinen Halogenverbindungen.

Dagegen sind die Halogenverbindungen des Molybdäns der elektrolytischen Zersetzung zugänglich. (GIN, L'Electricien **32**, 107 [1906]) verwendet als Elektrolyt Molybdännatriumdoppelchlorid; KRATKY und BRÜCKNER (*D. R. P.* 263 301 [1911]) lösen Molybdänverbindungen in einer Schmelze von Barium- und Calciumhalogenverbindungen. DOERNER (*A. P.* 1 299 559 [1917]) und KNIGHT (*A. P.* 1 308 911 [1912]) elektrolysieren Molybdanerze in geschmolzenem Alkalichlorid. Die Verwendung eines Mischchlorids von Natrium, Molybdän und Aluminium schlägt FORLAND (*A. P.* 1 300 350 [1918]) vor. Von einem technischen Erfolg dieses Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

Da die elektrolytische Zersetzung der Halogenverbindungen des Molybdans in wässeriger Lösung nicht zum Ziel führt, wurden organische Lösungen versucht. MUTHMANN und NAGEL (*B.* **31**, 2009 [1898]) und WOLFF (Diss. Aachen 1917) verwenden eine Lösung von Molybdänchlorid ($MoCl_2$) in 96%igem Alkohol, erhalten aber nur Chlormolybdänhydroxyd. Unter Verwendung von absolutem Alkohol, der durch trockenen Chlorwasserstoff leitfähig gemacht wurde, konnten Spuren Molybdänmetalls zur Abscheidung gebracht werden. WOLFRAMLAMPEN A.-G. (*D. R. P.* 237 014 [1910]) will eine Abscheidung von fein verteiltem Molybdän aus Lösungen von $MoCl_6$ in Aceton erhalten. Von einer technischen Verwertung einer dieser Methoden ist gleichfalls nichts bekannt geworden.

Die thermische Zersetzung der Halogenverbindungen des Molybdäns gelingt an glühendem Glas (WOEHLER und USLAR, *A.* **94**, 256 [1855]) oder — in Gegenwart von Wasserstoff — an glühender Kohle (JUST und HANAMANN, *D. R. P.* 154 262 [1903]; PRING und FIELDING, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 1497 [1916]) wie auch an glühendem Molybdändraht (WEISS, *D. R. P.* 314 791 [1914]) von 1300° an unter Abscheidung von metallischem Molybdän.

Analytisches. Qualitativ kann Molybdän durch eine Reihe sehr empfindlicher Reaktionen erkannt werden: 1. Blaufärbung durch Eindampfen mit *konz.* H_2SO_4 und Erkaltenlassen (TREADWELL, Analyt. Chem. I, S. 431, 4. Aufl.). 2. Intensive Gelbfärbung bei Oxydation mit H_2O_2 in saurer Lösung (MELIKOFF, *Chem.-Ztg.* **36**, 149 [1912]; KOMAROWSKY, ebenda **37**, 957 [1913]). 3. Rotfärbung mit Rhodankalium in salzsaurer Lösung unter gleichzeitiger Reduktion mit Zinnchlorür oder metallischem Zink (KEDESDY, *Mitt. Materialprüf. Amt Berlin-Dahlem* **31**, 173 [1913]; STERBA-BÖHM und VOSTREBAL, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **110**, 83 [1920]) 4. Rotfärbung durch einen Überschuß einer Lösung von 1 Tl. Phenylhydrazin und 4 Tl. 50%iger Essigsäure. Färbung kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden, tritt mit *Cr*, *W* und *V* nicht auf (SPIEGEL und MASS, *B.* **36**, 752 [1903]). 5. Kaliumxanthogenat gibt mit schwachsaurer Lösung eine zuerst hellgelbe dann fleischrote Färbung, die bald ins Violette übergeht. Mit Äther ausschüttelbar. Zur Erkennung von MoO_3 in WO_3 verwendbar (MALOWAN, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **108**, 73 [1919]; KOPPEL, *Chem.-Ztg.* **43**, 777 [1919]). 6. Reduktionsfärbung mit metallischem Zink in *HCl*- oder H_2SO_4-Lösung. Stärke und Schnelligkeit der Verfärbung lassen bei einiger Übung annähernde Schlüsse auf die vorhandene *Mo*-Menge zu, daher für Betriebskontrollen zu empfehlen.

Quantitative Bestimmung des Molybdäns. Zur colorimetrischen Bestimmung eignet sich am besten die Farbreaktion mit Rhodankalium (KING, *Ind. engin. Chem.* **15**, 350 [1923]; MAAG und MCCOLLAM, ebenda **17**, 524 [1925]; KASSLER, *Chem.-Ztg.* **51**, 953 [1927]). Die elektroanalytische Bestimmung kann nach FISCHER und WEISE (*Ztschr. analyt. Chem.* **51**, 537, 550 [1912]) aus schwefelsaurer Lösung in der Wärme als Mo_2O_3 erfolgen. Potentiometrisch wird *Mo* (auch neben *Fe*) nach BRINTZINGER und SCHIEFERDECKER (*Ztschr. analyt. Chem.* **78**, 110 [1929]) mit Hilfe von Chromchlorürlösung bestimmt. Für die maßanalytische Bestimmung ist empfehlenswert die Methode von REISSAUS (*Metall u. Erz* **21**, 118 [1924]) durch Titration mit $KMnO_4$ nach vorheriger Reduktion mit *Zn* im JONES-Reduktor. Für die gravimetrische Bestimmung kommen als Fällungsformen in Betracht: $HgMoO_4$, $BaMoO_4$, $PbMoO_4$ und MoS_3, von denen aber für den praktischen Gebrauch nur die letztere empfohlen werden kann (s. u. a. WENDEHORST, *Ztschr. analyt. Chem.* **73**, 452 [1928]). MoS_3 wird entweder durch H_2S in heißer *HCl*- oder H_2SO_4-Lösung (max. $n/_1$) oder durch Ansäuern einer sulfoalkalischen Lösung (erhalten durch Sättigung einer alkalischen Molybdatlösung

mit H_2S) mit HCl, H_2SO_4 oder Ameisensäure gefällt. Im ersteren Falle muß nach Sättigung mit H_2S noch etwa 1^h in der Druckflasche gekocht werden. Niedere Oxydationsstufen dürfen nicht vorhanden sein. Bei Gegenwart von W muß Weinsäure zugesetzt werden (STERBA-BÖHM und VOSTREBAL, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **110**, 81 [1920]; MOSER und BEHR, ebenda **134**, 49 [1924]; KOPPEL *Chem.-Ztg.* **48**, 801 [1924]). Die Auswaage geschieht am besten als MoO_3. Ein Verlust durch Verflüchtigung beim Verglühen des Sulfids zu MoO_3 ist nicht zu befürchten, wenn die Temperatur von 450° nicht überschritten wird (BRINTON und STOPPEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 2454 [1924]).

Praktische Analysenvorschriften.

Molybdänglanz. 0,5–1,0 *g* mit 20facher Menge eines gleichteiligen Gemisches von $KNaCO_3$ und Na_2O_2 im Nickel- oder Eisentiegel aufschließen, aufgenommene Schmelze mit H_2O_2 kochen, mit Na_2CO_3 haltigem Wasser dekantieren, filtrieren, Filtrat nach Zusatz von etwas NH_3 mit H_2S sättigen, sulfoalkalische Lösung mit verdünnter H_2SO_4 (5% Überschuß) zersetzen, kochen, filtrieren, Niederschlag alkalifrei waschen, vorsichtig trocknen (Zerknistern!), veraschen und bei etwa 450° bis zu reingelber Farbe rösten, gewogenen Tiegelinhalt mit NH_3 lösen, Unlösliches filtrieren, glühen ($SiO_2 + Fe_2O_3$) und von der ersten Auswaage abziehen. Im Aufschlußrückstand Kupfer bestimmen durch Auflösung in HCl, Eindampfen zur SiO_2-Abscheidung, Fällung der HCl-Lösung mit H_2S, ausgeschiedenes Cu_2S in HNO_3 lösen (wenn Wismut gegenwärtig, hier mit $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$ abscheiden), mit Na_2CO_3 oder mit NH_3 neutralisieren, 1 cm^3 HNO_3 zusetzen, CO_2 vertreiben und elektrolysieren. Im Filtrat von Cu_2S kann (sofern im Nickeltiegel aufgeschlossen ist) Eisen bestimmt werden durch Fällung als Acetat nach Austreiben und Zerstören des H_2S. Kieselsäure am besten in besonderer Probe bestimmen durch Auflösen in Königswasser, zweimaliges Eindampfen zur Trockene, halbstündige Erwärmung mit *konz.* HCl und etwas HNO_3 auf dem Wasserbad. Rückstand: SiO_2.

Gelbbleierz. 2–3 *g* in HNO_3 lösen, mit nicht zu wenig H_2SO_4 abrauchen, vom $PbSO_4 + SiO_2$ trennen (Filtrat 1), aus dem Rückstand Pb durch mehrfaches Kochen mit Ammoniumacetat ausziehen, Rückstand noch einmal mit HNO_3 behandeln, mit H_2SO_4 abrauchen (Filtrat 2), noch einmal mit Ammonacetat ausziehen, Bestimmung des Pb aus den vereinigten Acetatlösungen mit H_2S, Sulfidniederschlag mit Na_2S ausziehen, Auszug zu den vereinigten Filtraten 1 und 2 zufügen, PbS in HNO_3-Lösung mit H_2SO_4 als $PbSO_4$ fällen und auswägen, vereinigte molybdänhaltige Filtrate in Druckflasche mit H_2S sättigen, 1^h auf dem Wasserbade erhitzen, MoS_2 als MoO_3 auswiegen.

Ferromolybdän und Molybdänmetall können wie Molybdänglanz alkalisch aufgeschlossen werden. Besser saure Auflösung (5 *g*) in Königswasser, mit H_2SO_4 abrauchen, mit HCl zur Trockene eindampfen, ½^h mit HCl und etwas HNO_3 auf dem Wasserbad zur Lösung der MoO_3 behandeln, SiO_2 filtrieren, Filtrat mit H_2S behandeln und Mo wie beschrieben fällen und bestimmen. Für Eisenbestimmung 0,5 *g* in Königswasser lösen, mit NH_3 doppelt fällen, Niederschlag mit HCl lösen, mit $KMnO_4$ titrieren. Zur Phosphorbestimmung 5 *g* in HNO_3 lösen, mit $KMnO_4$ kochen, verdünnen, filtrieren, Ammonnitrat und Ammonmolybdat zusetzen, einige Stunden bei 60° stehen lassen, Niederschlag entweder direkt (HUNDESHAGEN) auswägen oder die NH_3-Lösung mit Mg-Mixtur fällen. Schwefel wird bestimmt durch Auflösen von 3 *g* in Königswasser, Eindampfen mit HCl, Filtrat von Si-Abscheidung mit starkem HCl-Überschuß durch $BaCl_2$ (500 cm^3) fällen. Arsen wird durch Destillation bestimmt. 5 *g* in verdünnter HNO_3 lösen, mit H_2SO_4 eindampfen, mit $FeCl_2$, Hydrazinsulfat, KBr in eine wassergekühlte Vorlage destillieren, nachdem ⅔ destilliert sind, nochmals $FeCl_2$ zusetzen, wieder ⅔ abdestillieren, aufgefangenes As gravimetrisch oder durch Titration bestimmen. Zur Kohlenstoffbestimmung wird 1 *g* feinstgepulverte Probe bei 1100° in Sauerstoff verbrannt, am besten unter Beimischung von Bi_2O_3.

Molybdänstahl s. Eisen, Bd. IV, 293, insbesondere die Bestimmung von Si, W, Mo, Ni, Va, Cr daselbst.

Verwendung. Das Hauptanwendungsgebiet für Molybdän (über 80% des Verbrauches) liegt in der Stahlindustrie. Molybdänhaltige Schnelldrehstähle mit etwa 6% Mo, 6% Co, 4% Cr, 0,6% C haben sich trotz guter Leistung, vermutlich weil ihre Bearbeitung eine größere Sorgfalt erfordert, nicht im praktischen Gebrauch erhalten; dagegen wird ein Zusatz von etwa 1% Mo zu hochlegierten Wolframstählen – z. B. 18–20% W, 0,5–1,5% Mo, 4–5% Cr, 0,7% C – auch heute noch in beträchtlichem Maß angewendet.

Als Zusatz zu Chrom- und Chrom-Nickel-Baustählen ist ein Molybdängehalt von einigen Zehntel-% von sehr guter Wirkung. Die Stähle haben sich in der Zusammensetzung: 0,15–0,25 Mo, 0,5–0,8 Cr, 0,4–0,7 Mn, 0,25–0,35 C und 0,15–0,25 Mo, 0,8–1,0 Cr, 0,4–0,7 Mn, 0,35–0,45 C für hochbeanspruchte Teile im Automobil- und Flugzeugbau, mit 0,3–0,4 Mo, 1,1–1,3 Cr, 0,3–0,5 Mn, 0,9–1,1 C, für Kugellager ausgezeichnet bewährt. Walzen mit 0,35–0,5 Mo, 0,8–1,0 Cr, 0,5–0,8 Mn, 0,4–2 C haben eine zwei- bis dreifache Leistung gegenüber reinem Chromstahl.

Die Hitzebeständigkeit von hochlegierten Chrom-Nickelstählen (17–30 Cr, 4–20 Ni, 0,1–0,4 C) wird durch einen Zusatz von 2–4% Mo beträchtlich verbessert (KRUPP, *D. R. P.* 399 806 [1922]); HADFIELD, *E. P.* 220 006 [1923], 232 656 [1923]),

ÖRTEL und WÜRTH, *Stahl u. Eisen* **47**, 742 [1927]; WEITZENKORN, *A. P.* 1 601 787 [1926]). Auch bei niedrighaltigen Chromstählen mit 5—6% *Cr* wird durch einen Zusatz von etwa 0,4% *Mo* bis zu 800° Zunderbeständigkeit erzielt.

Bei nichtrostenden Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen wird durch Zusatz von etwa 1% *Mo* die Beständigkeit, insbesondere gegen Seewasser, aber auch gegen Salpetersäure und Essigsäure erhöht. Über das Verhalten des KRUPPschen V 4 A Stahls (9,2 *Ni*, 17,5 *Cr*, 2,0 *Mo*) vgl. Bd. **IV**, 180. Außerdem werden die Festigkeitseigenschaften, insbesondere Dehnung und Einschnürung verbessert und der Kornzerfall hintangehalten (ÖRTEL und WÜRTH, *Stahl u. Eisen* **47**, 742 [1927]; *Iron Age*, Juni 1926).

Dagegen wird die Korrodierbarkeit von Eisen durch geringe Zusätze von Molybdän allein kaum günstig beeinflußt (FRIEND und MARSHAL, *Stahl u. Eisen* **34**, 1179 [1914], AITCHISON, *Trans. Chem. Soc.* **107**, 1531 [1915]). Ein *Mo*-Zusatz zusammen mit Kupfer soll die Korrosionsfestigkeit erhöhen (MILLER, *E. P.* 306 320 [1928]; CHARLS, *A. P.* 1355589 1 355 590, 1 363 564 [1920])

Bei der in neuester Zeit vielfach angewendeten Nitrierhärtung wirkt ein Zusatz von 0,2% *Mo* zu Chrom-Aluminium-, Nickel-Chrom-Aluminiumstählen und Aluminiumstählen der durch diese Behandlung verursachten Kornbrüchigkeit erfolgreich entgegen (GUILLET, Ztrlbl. Hütten- u. Walzw. **32**, 188 [1928]; THUM, *Iron Age* **125**, 144 [1930]).

Für Magnetstähle scheint Molybdän gute Aussichten zu bieten (STANDARD TELEFON und BELL TELEFON LAB, *E P.* 263 476 [1925]; STAGOFF und MESSKIN, *Stahl u. Eisen* **49**, 429 [1929])

Sehr wichtig ist die Wirkung des Molybdäns auf die Warmfestigkeit von Eisen. 0,2—0,4% *Mo* bei 0,1—0,2% *C*, 0,4—0,5% *Mn*, max. 0,05% *Si* bewirken, daß bei 400° noch eine Zerreißfestigkeit von etwa 80% und bei 500° von 60% derjenigen bei Zimmertemperatur besteht, bei dementsprechend anderen Eigenschaften (PROMPER und POHL, Archiv Eisenh. **1**, Heft 12 [1928]; WALLMANN und NEHL, *D. P. a.* 75101 [1927]). Ein Zusatz von 0,2—0,5% *Cu* soll günstig sein. Der Stahl gewinnt neuestens als Baumaterial für Kessel, Überhitzer u. s. w. große Bedeutung (ROSIN und MARGUERRE, Weltkraftkonferenz, Berlin 1930).

Dem Gußeisen zugesetzt, bringt Molybdän den Kohlenstoff als Graphit, fein verteilt, zur Ausscheidung (GUERTLER, Gießerei **8**, 134 [1921]; SMALLEY, Foundry Trade Journ. **26**, 159 [1922]; **27**, 3 [1923]; PIWOWARSKY, *Stahl u. Eisen* **45**, 294 [1925]). Ein Zusatz von 0,2—0,5% *Mo* bei etwa 2% *Si* und 3% *C* erzielt Druckfestigkeiten bis zu etwa 90 *kg/mm*², bei 200—260° Brinellhärte und einer Zerreißfestigkeit von 20 *kg/mm*². Solches Material (ev. mit noch 0,8—3% *Cr*) hat sich für Hartgußwalzen allenthalben eingeführt. Bei 1,5% *Mo* hört die Bearbeitbarkeit auf (LANZ, *D. P. a.* L. 58191 [1923]; SMITH und AUFDERHAAR, *Iron Age* **124**, 1507 [1929]; s. auch HILTON, *A. P.* 1 729 386 [1928], 1 729 387 [1929]).

Neuestens wird ein Zusatz von 0,1—10%, am besten 2% *Mo* (neben 1% *Ni*) zu Ferrosiliciumguß empfohlen, wodurch dessen Sprödigkeit verringert wird (MATIGNON, *Chim. et Ind.* **2**, 1283 [1919]; DURIRON & CO., *A. P.* 1 728 360 [1929])

Die Herstellung von Molybdänstahl erfolgt im Elektro- oder SIEMENS-MARTIN-Ofen durch Zusatz von Molybdän oder Ferromolybdän zu dem sonst fertigen Stahlbad. Ferromolybdän wird wegen des geringen Abbrandes vorgezogen. Bei Arbeitstemperaturen von etwa 1500° an bewährt sich der Zusatz auch in Form von Molybdänkalk sehr und hat sich in der letzten Zeit gut eingeführt (DEUTSCHE MOLYBDÄNWERKE, *D. R. P.* 300 011 [1916], KISSOCK, *Chem. Met. Eng.* **22**, 1018 [1920]) Die Zugabe geschieht vor Einsatz der anderen Legierungsbestandteile, kann aber zweckmäßig schon zu Beginn der Schmelzung erfolgen. In allen Fällen ist bei Molybdänstahl besondere Anfmerksamkeit auf vollkommene Desoxydation

und Entgasung der Schmelze zu legen. Empfehlenswert ist es, die Raffination durch Titan oder Vanadin zu bewirken, wogegen Silicium oder Aluminium sich weniger bewährt haben.

Die große Härte des Molybdäncarbids (zwischen 7 und 8) gab auch außerhalb der Stahlindustrie Anlaß für seine Verwendung zur Herstellung von Werkzeugen u. s. w. Vor allem sollten daraus Ziehsteine für die Drahtfabrikation hergestellt werden. Heute ist aber das Molybdäncarbid für diesen Zweck vollkommen durch Wolframcarbid verdrängt. Es wird aber mit Wolfram zusammen für Stellite und andere Hartlegierungen verwendet (HAYNES, *A. P.* 1 057 423, 1 057 828 [1912]; *Ztschr. Metallkunde* **13**, 435 [1921]). Eine typische Analyse ist z. B.: 50% *Co*, 18% *Mo*, 19,5% *Cr*, 9,7% *W*, 1,5% *C* (s. auch PAQUET, *Holl. P.* 17526 [1925]).

Sehr bedeutsam ist, daß Molybdän als einziges Metall in wirtschaftlich tragbarer Preislage Beständigkeit gegen Salzsäure zeigt. Studien hierüber sind bereits von BORCHERS und seinen Schülern ausgeführt (Abhandlg. Inst. Metallk. u. Elektromet., Aachen **1**, S. 1 ff.) und in letzter Zeit von GUERTLER und LIEPUS (*Ztschr. Metallkunde* **17**, 310 [1925]) systematisch fortgesetzt worden. In der Hauptsache sind es die Legierungen des Molybdäns mit Nickel, Eisen und Chrom, die sich als säurefeste Legierungen, insbesondere gegen Salzsäure, technisch bewährt haben. Eine große Zahl von Patenten kennzeichnet die technische Bedeutung dieser Legierungen. Die wichtigsten sind die folgenden:

	Mo	*Ni*	*Fe*	*Cr*	*Mn*	*Si*	*Cu*	*W*	*C*	
1.	8	65	8	15	2	–	–	–	1,5 – 2	CLEMENT-SMITH[1]
2.	75 – 90	0 – 15	4 – 13	–	–	2 – 12	–	–	–	KURT[2]
3.	20	60	20	–	0,3 – 3	0,5	–	–	0,2	FIELD[3]
4.	0,2 – 12	50 – 80	1 – 40	10 – 40	–	–	–	–	0,05	ROHN[4]
5.	25	65	–	–	–	–	10	–	–	POWELL[5]
6.	4,7	60	1	21	1	1	0,4	–	–	ILLIUM[6]
7.	10 – 20	–	10 – 40	40 – 60	–	1	–	–	–	FAHRENWALD[7]
8.	20	–	77	–	2,2	0,2	–	–	0,2	BECKET[8]
9.	5	35	30 – 35	25	–	–	–	–	–	PIONEER[9]
10	7	61	–	15	2	–	–	–	–	B 7 M[10]
11	5—15	65 – 80	0 – 20	10 – 40	–	–	–	5 – 15	–	HERAEUS[11]

[1] *A. P.* 1 540 928 [1917]. – [2] *Ö. P.* 106 973 [1927]. – [3] *Chem. metallurg. Engin.* **36**, 542 [1929], HASTALLOY. – [4] *A. P.* 1 736 053 [1927]. – [5] Brass World **20**, 160 [1924]. – [6] *Journ. Amer. chem. Soc.* **37**, 2215 [1915]. – [7] *A. P.* 1 357 550 [1919]. – [8] *A. P.* 1 710 445 [1928]. – [9] Gieß. Ztg. **24**, 261 [1927]. – [10] ROHN, *Ztschr. Metallkunde* **18**, 392 [1926]. – [11] *D. R. P.* 470 961 [1926].

Die Legierungen zeigen eine Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure, die in einigen Fällen (z. B. den Legierungen von KURT und FIELD) fast als vollkommene Beständigkeit angesprochen werden kann. Die FIELDsche Legierung hat in 37%iger Salzsäure bei Zimmertemperatur eine Abnahme an Stärke von 0,0007 *mm* und bei 70° eine solche von 0,05 *mm* im Monat. Die Legierung ist walz- und schweißbar und hat eine Zugfestigkeit von 78 – 82 kg/mm^2, eine Streckgrenze von 36 – 48 kg/mm^2, eine Dehnung von 33 – 24%, eine Brinellhärte von 207 und eine Einschnürung von 32 – 38 (*Chem. metallurg. Engin.* **36**, 542 [1929]).

Die hohe chemische Widerstandsfähigkeit des Molybdäns führte dazu, es zur Oberflächenveredelung anderer Metalle zu verwenden.

Da der *Schmelzp.* zu hoch ist und eine elektrolytische Abscheidung bis jetzt nicht gelingt, wurde die Einverleibung durch Diffusion bearbeitet. GUERTLER (*D. R. P.* 416 852 [1922]) führt die Molybdänisierung aus, indem er die betreffenden Metallgegenstände mit dem zu einer zähen Paste angeriebenen Molybdänmetallpulver bzw. einem Bildungsgemisch desselben überzieht und hoch erhitzt. Eingehende Studien über die Verhältnisse bei der Diffusion von Molybdän in Eisen rühren her von LAISSUS (*Rev. Metallurgie* **24**, 377 [1927]), von GRUBE (*Ztschr. Metallkunde* **19**, 438 [1927]) und GRUBE und LIEBERWIRTH (*Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **188**, 274 [1930]). Die Diffusion von Molybdän in Eisen erfolgt von etwa 1000° an, am besten oberhalb 1200°. Hierbei nimmt reines Eisen bis zu etwa 9% Molybdän auf. Innerhalb 24^h kann eine molybdänhaltige Rindenschicht von etwa 1 *mm* Stärke erzielt werden, die im Mittel nur 5 – 6% *Mo* enthält, aber die Widerstandsfähigkeit gegen Salzsäure ganz beträchtlich erhöht.

Als hitzebestandig wird eine Legierung von 10 *Mo*, 70 *Ni* und 20 *Cr* besonders empfohlen (SMITHELLS, WILLIAMS, AVERS, Foundry Trade Journ. **39** (1928 vom 6. November).

Mehrfach ist auch die Verwendung von Molybdan als Zusatz zu Lagermetallen vorgeschlagen worden. Eine Legierung von 90% *Mo* und 10% *Cu* soll außerordentlich widerstandsfähig gegen hohen Druck und hohe Temperatur sein (GENERAL ELECTRIC, *D. P. a.* I 21544 [1921]) SEMPELL (*E. P.* 272 065 [1926]) setzt einem Lagermetall aus *Pb*, *Sb*, *Sn*, *Cu* etwas *Ni* und 0,5 – 2% *Mo* zu.

Wegen seines hohen *Schmelzp.* hat das Molybdän große Bedeutung für die elektrotechnische, insbesondere die Glühlampen- und Radioindustrie.

Anfangs bereitete die Herstellung von Drähten, wie sie für diesen Anwendungszweck nötig sind, große Schwierigkeiten. Man arbeitete zunächst so, daß man durch Erhitzen eines Kohlefadens in einer Atmosphäre von Molybdänchloriden diese zur Dissoziation und metallisches Molybdän auf dem Kohlefaden zur Abscheidung brachte; dies bis zum vollständigen Ersatz des Kohlefadens durch Molybdän (Substitutionsverfahren von JUST und HANAMANN, *D. R. P.* 154 262 [1903]). Einen Fortschritt bedeutete die Ausarbeitung des sog. Spritzverfahrens, nach welchem feinstpulveriges Molybdänmetall unter Zuhilfenahme eines organischen Bindemittels (Acetylcellulose, Nitrocellulose und Amylacetat) zu einer Paste verrührt und durch Düsen zu Fäden verpreßt wurde (s. z. B. KUŽEL, *D. R. P.* 194 348 [1905]; KUŽEL und WEDEKIND, *F. P.* 419 043 [1909] u. s. w.). Durch Glühen dieser Fäden in Wasserstoff oder in einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch oder im Vakuum, mit Hilfe eines hindurchgeleiteten elektrischen Stroms, wurde das Bindemittel zum Verdampfen gebracht, während die Metallpartikelchen zu einem Draht zusammen sinterten. Die auf diesem Wege erhaltenen Drähte waren sehr spröde. Durch Beimengung von 2 – 4% Thoriumoxyd bzw. der entsprechenden Menge von Thoriumnitrat wurde (wahrscheinlich durch die dann vollständigere Reduktion des Metalls) eine gewisse Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht. Durch geeignete Wärmebehandlung solcher Fäden konnte PINTSCH (*D. R. P.* 291 994 [1913], 296 191 [1914]) die Bildung von fadenförmigen Einkrystallen von Molybdän erzielen, die sich durch große Geschmeidigkeit und Gleichmäßigkeit auszeichnen. Ein beliebig bearbeitbares, schmied-, walz- und ziehbares Metall wurde aber erst nach dem Verfahren der GENERAL ELECTRIC COMP. erreicht (s. FINK, Journ. Americ. electrochem. Soc. **17**, 232 [1910]; ANDERSEN, *Chem.-Ztg.* **36**, 588 [1912]; MÜLLER, Metalldrahtlampen, Halle 1914; Glühlampen, Bd. V, 789). Hierzu wurde reinstes, durch Wasserstoffreduktion aus chemisch reiner Molybdänsäure gewonnenes Molybdänpulver (s. S. 642) unter hohem Druck zu Vierkantstäben verpreßt, diese nach Vorsinterung bei 1100 – 1200° in Wasserstoff mittels eines hindurchgeleiteten elektrischen Stroms in einer mit Wasserstoff gefüllten Glocke bis nahezu zum *Schmelzp.* erhitzt. Darnach können die Stäbe in Hämmermaschinen, die mehrere Tausend Schläge in der Minute auszuführen gestatten, allmählich zu beliebigen Durchmessern heruntergehämmert und schließlich durch Düsen aus Diamant oder Hartmetall warm oder kalt auf Stärken bis zu 0,03 *mm* heruntergezogen werden. Die so erhaltenen Drähte werden nachher noch im Wasserstoffstrom ausgeglüht, um sie geschmeidig zu machen. Der Verarbeitungsprozeß ist außerordentlich empfindlich und erfordert große Erfahrung. Eine sehr große Zahl von Patenten schützt alle möglichen Einzelheiten der aber grundsätzlich überall in gleicher Weise ausgeführten Drahtherstellung.

Molybdändraht wird in der Glühlampe zur Halterung des eigentlichen Glühdrahtes (der aus Wolfram hergestellt wird wegen seines höheren *Schmelzp.* und seiner geringeren Verdampfbarkeit) verwendet. Für diesen Anwendungszweck ist besonders günstig, daß die Wärmeausdehnung des Molybdäns nur wenig geringer ist als die von Glas und ein Einschmelzen in Glas zuläßt (*E. P.* 18300 [1912]; EHRICH & GRAETZ und PODSZUS, *D. R. P.* 290 606 [1913], 293 963 [1914], 293 964 [1913]; *AEG*, *D. R. P.* 266 796; MILLER, *A. P.* 1 608 612 [1926] u. a.); auch ist Molybdändraht weniger federnd als Wolframdraht von gleicher Stärke und überdies wegen des ungefähr halb so großen *spez. Gew.* sparsamer im Verbrauch als dieser.

Man kann heute auch Bleche und Rohre aus Molybdän herstellen und die Drähte zu feinsten Geweben verarbeiten. Damit eröffnete sich für das Metall ein neues großes Anwendungsgebiet in der Industrie der Röntgen- und Radioröhren zur Herstellung von Glühventilen, Anoden für die Diagnostik-Glühröhren, Antikathoden, Empfängerlampen, Anoden für Sendelampen, Gleichrichter u. s. w.

Sehr geeignet ist Molybdandraht für die Verwendung als elektrischer Widerstand für Hochtemperaturöfen (s. Ofen, elektrische, sowie WINNE und DANTSIZEN, *Trans. Amer. electrochem. Soc.* **20**, 287 [1911]; ENGLE, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **71**, 691 [1925]; DONY-HÉNAULT, *Bull. Soc. chim. Belg.* **27**, 97 [1913]; RUDER, Bull. Americ. Inst. Min. Eng. 585 [1918]; FLEURY, *Compt. rend. Acad. Sciences* **175**, 880 [1922]; HERAEUS, *D. R. P.* 457 516; PAKULLA, Ber. Werkstoffaussch. V. D. Eisenhüttenleute Nr. 51; PFEIFER-SCHIESSL, Diss. Aachen 1922; MILLER und LINDEMAN, Journ. Franklin Inst. **203**, 713 [1927]; SYKES, Metall Ind. **35**, 415 [1929]). Der Heizkörper muß durch eine reduzierende Atmosphäre (Wasserstoff, Wasserstoff-Stickstoff, Methylalkohol) geschützt werden. Gegenüber Wolfram-Widerständen hat Molybdän verschiedene Vorteile, vor allem den, daß es sich leichter wickeln läßt als Wolfram von gleicher Stärke. Zur Einbettung des Heizdrahtes wird zweckmäßig Zirkonoxyd oder reine Tonerde verwendet; auf alle Fälle ist Kieselsäure zu meiden, die den Draht sehr rasch brüchig macht.

Für Thermoelemente zur Messung hoher Temperaturen wird Molybdän in Kombination mit Wolfram (FINK, *Ztschr angew Chem* 25, 1144 [1912], HERING, *Mineral Industry* [1912], 599; NORTHRUP, *Met and Chem Eng* 11, 45 [1913], FAHRENWALD *Ztschr angew Chem* 29, II, 181 [1916], PIRANI und WANGENHEIM, *Ztschr techn Phys* 6, 358 [1925], VAN LIEMPT, *Rev Trav Chim Pays Bas* 48, 585 [1929]) oder Tantal (HESSE, *D R P* 330726 [1918]) oder Platin-Rhodium (VAN LIEMPT-a a O, s auch ROHN, *Ztschr Metallkunde* 16, 297 [1924]) vielfach vorgeschlagen und angewendet.

Gegenüber der Verwendung für metallurgische Zwecke spielt der chemische Verbrauch mengenmäßig nur eine geringe Rolle

Das Ammoniumparamolybdat (handelsüblich Ammoniummolybdat genannt) dient zur Bestimmung von Phosphor und Arsen

In geringem Maße werden Molybdänverbindungen für keramische Färbungen verwendet (*Engin-Mining Journ* 104, 223 [1917], HERTWIG, *Sprechsaal* 37, 791 [1904], 52 199 [1919], PUKALL ebenda 41, 487, 501, 516 [1908], *Tonind-Ztg* 1921 12, *Chem-Ztg Repert* 45, 146 [1921], ZSIGMONDY, *Dinglers polytechn Journ* 273, 29 [1889], BARRETT, Journ Americ Ceram Soc 8, 306 [1925]) ferner zum Brünieren von Metallen (HASWELL, *D R P* 56720 [1889], HIRSCH, KUPFER- U MESSINGWERKE, *D. R P* 324619 [1918], GROTTHUSS, *Metall u Erz* 17, 39 [1920]

Das saure molybdänsaure Natrium dient in 10%iger wässeriger Lösung als Desinfektionsmittel (Molyform) Als Gerbmittel sind Molybdänverbindungen an sich verwendbar (NIEDERCORN, *Ind engin chem* 20, 257 [1928]), jedoch zu teuer Zur Erhöhung der Lichtechtheit von Teerfarbstoffen werden die Komplexverbindungen mit Phosphor und Wolfram verwendet (*BASF* und HARTMANN, *F P* 403002 [1923]) Infolge ihrer hohen Reaktionsfähigkeit wirken Molybdänverbindungen katalysierend auf verschiedene Reaktionen und sind als Kontakte bei verschiedenen Synthesen vorgeschlagen worden, finden aber anscheinend nur bei der Kohleveredlung, Bd VI, 652, 661, 668, Verwendung Erwähnt sei die Herstellung von SO_3 (KRAUSS und MÜLLER, *F P* 307624, KUHLMANN, *D R P* 416864 [1923]), ferner von Ammoniak (*BASF, D R P* 246377 [1910], 260010 [1911], 249447, 254437, 258146, 260992, 286430, 261507 [1911], s auch *B* 59, 19 [1926]), von Salpetersäure aus Ammoniak (CREIGHTON, Journ Franklin Inst, April/Juni 1919, KASSNER, *D R P* 414141 [1923]), für die Essigsäure-Synthese (*Scheideanstalt, N P.* 31822), für Hydrierungsreaktionen, Kohleveredlung (*BASF, D R P.* 415686 [1923], *I G, E P* 270698 [1926], HOLZVERKOHLUNGS IND A G, s Bd VI, 643, *E P* 313505)

Von den mannigfachen anderen Anwendungen für Molybdänsalze, wie sie auf Grund von Reaktionsfähigkeit und Farbe vorgeschlagen worden sind (z B zum Färben von Textilien, Leder, Kautschuk, als Zeichentinte, für photographische Zwecke usw, s POKORNY, Knapp, Halle 1927, S 215ff), ist heute in der Technik kaum noch die Rede

Wirtschaftliches. Molybdänglanz ist im Handel als Konzentrat von meist 75–90% MoS_2 Der Preis ist gestaffelt nach dem %-Gehalt und hängt auch von der Reinheit des Erzes ab An Begleitbestandteilen des Erzes kommen in Frage *Cu, P, As, Sn, Bi, Si* und *W* *W* ist schwer zu trennen, schadet aber für die meisten Anwendungszwecke nicht *Si* läßt sich bei der Verarbeitung leicht entfernen Auch *Cu* kann bis zu mehreren Prozenten Gehalt noch ohne große Schwierigkeiten gelegentlich der Aufarbeitung eliminiert werden (s S 640, 655), stört aber beim Abrösten *P, As, Sn* und *Bi* dürfen höchstens bis zu 0,1% Gehalt vorhanden sein, wenn der Handelswert des Erzes nicht geschmälert werden soll

Als Rechnungsgrundlage für den Erzpreis ist die „Einheit pro *t*" üblich, sie entspricht bei der Gewichtberechnung in metrischen *t* (= 1000 *kg*) = 10 *kg*, in short tons (= 2000 lbs) = 20 lbs = 9,07 *kg* und in long tons (= 2240 lbs) = 22,4 lbs = 10 16 *kg* MoS_2 bei Molybdänglanz bzw MoO_3 bei Gelbbleierz Die Umrechnungszahl von MoS_2 auf *Mo* beträgt $^3/_5$, diejenige von MoO_3 auf *Mo* $^2/_3$ (100 MoS_2 = 60 *Mo* 100 MoO_3 = 66,67 *Mo*)

Über die Preisbewegung in den heute für die Deckung des Molybdänbedarfs maßgebenden Ländern Norwegen und Vereinigten Staaten gibt die nachstehende Tabelle ein Bild

Jahr	Norwegen norw K/*kg*	U S A $ lb	Jahr	Norwegen Sh Einheit lg ton	U S A $/lb
1913	5,00 – 6,00	0,22	1926	41/6	0,50
1914	–	0,15 – 0,30	1927	38/5	0,50
1915/16	10 00 – 15,00	1 09 – 1,60	1928	37 6	0,50
1918 (Anfang)	35,00 – 40,00	2,25	1929	37/–	0,50
1919	20 – 10	0,75 – 0,60	1930	35 –	0,50
1920	15,00 – 5,00	0,55 – 0,60			
1922 (Anfang)	4,00	0 45 – 0,50			
1922 (Ende)	5 00 – 6,00	0,80 – 0 85[1]			
1923	7,00 – 8,00	0 55 - 0,80			
1924	8 00	0,80			

[1] Tarifschutz

Gelbbleierz verschwand in den letzten Jahren vollständig vom Markt, da hochprozentiger Molybdänglanz in jeder Menge und zu billigem Preise verfügbar war

Die Preise für Ferromolybdän je *kg* bzw. je lb. in einer 40—60%igen Legierung mit etwa 0,5% *C* und handelsüblicher Reinheit betrugen:

Jahr	Deutschland M. je 1 *kg Mo*	U. S. A. $ je lb. *Mo*	Jahr	Deutschland M. je 1 *kg Mo*	U. S. A. $ je lb. *Mo*
1912	12,00– 16,50	1,6	1922 (Anfang)	–	2,25–1,85
1913	16,50– 14,00	–	1922 (Ende)	–	2,50[1]
1914	14,00– 25,50	} 6,00	1923	–	2,00–2,50
1915	35,00– 42,00	}	1924	15,00	2,00–2,25
1916	52,50	3,55	1925	14,00– 13,00	–
1917	62,50– 80,00	–	1926	13,00– 11,50	1,20
1918	80,00–100,00	–	1927	10,75– 10,00	1,20
1919	80,00– 90,00	3,50–4,50	1928	9,75– 9,50	1,20
1920	80,00–500,00	3,00–2,00	1929	9,25	1,20
1921	–	2,00–2,75	1930	9,25– 9,10	1,20

[1] Tarifschutz.

Statistisches. Für die Beschickung des Marktes mit Molybdänerz ist maßgeblich die Nachfrage der Stahlindustrie, die den größten Verbrauch umfaßt. Dieser wurde — etwa 1895 beginnend — mit der Entdeckung des Schnelldrehstahls im Jahre 1900 bedeutsam. Australien erreichte im Jahre 1906 den ersten Höhepunkt seiner Molybdänglanz-Produktion (140 *t* Konzentrat), und auch in den Vereinigten Staaten begann damals die Produktion (etwa 50 *t Mo.* im Jahr). In den darauffolgenden Jahren ging die Nachfrage und damit die Förderung wieder zurück. 1911 meldet die *Mineral Industry*, S. 598, keine nennenswerte Produktion in den Vereinigten Staaten. Der Rückgang erklärt sich aus der Unsicherheit in bergbaulicher Hinsicht, den Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und dem starken Wettbewerb durch Wolfram, das durch die reichen, viel leichter gewinn- und verarbeitbaren Erze einen Vorsprung besaß und damit das Bestreben zur Überwindung der Schwierigkeiten auf dem Molybdängebiet naturgemäß lähmte. Erst im Kriege wurde durch den gewaltig gesteigerten Bedarf an Edelstählen auf der ganzen Welt die Unternehmungslust auch auf dem Gebiete des Molybdäns angeregt.

Nachstehende Zahlentafel gibt ein ungefähres Bild von der Produktion an Molybdänglanz (in *t* Erzkonzentrat mit etwa 70–90% MoS_2) in den wichtigsten Erzeugungsländern.

Jahr	Norwegen	U. S. A.	Canada	Neu-Südwales	Queensland	Viktorialand
1900	–	–	–	–	11,2	–
1901	–	–	–	–	26,4	–
1902	20,3	–	–	15,2	38,6	–
1903	31,5	–	–	29,4	10,9	–
1904	30,5	–	–	25,8	25,3	–
1905	46,7	–	–	19,7	64,0	–
1906	35,6	–	–	33,1	107,8	–
1908	35,6	–	–	8,6	90,2	–
1909	etwa 30–40	–	–	28,4	95,3	–
1910	–	–	–	48,5	119,9	–
1911	1,5	–	–	21,2	101	–
1912	12,0	–	–	57,4	104	–
1913	9,1	1,0	–	80,0	67,3	–
1914	79,3	160	1,2	62,4	70,0	–
1915	97,0	170	7,9	32,2	98,7	–
1916	137	280	42,6	54,6	82,6	–
1917	248	700	89,8	71,3	113	50,8
1918	228	320	102	94,4	112	6,1
1919	83	30	22,6	66,8	119,6	79,3
1920	76	–	–	40,6	24,4	52,8
1921	–	–	–	–	8,9	5,1
1922	–	–	–	–	–	–
1923	38	–	–	–	–	–
1924	82	–	–	–	–	–
1925	107	–	–	–	–	–
1926	149	–	–	–	–	–
1927	151	1000	–	–	–	–
1928	217	1800	–	–	–	–
1929	227	2000	7	–	–	–

An der Spitze der Weltproduktion stand bis zum Anfang des Krieges Australien, welches in der Zeit von 1900 bis 1915 insgesamt etwa 1400 *t* Konzentrat erzeugte und damit an der Weltproduktion, die für diesen Zeitraum mit etwa 2000 *t* geschätzt werden kann, mit etwa 68% beteiligt war (DUNSTAN, *Mining Journ.* 123, 614 [1916]). Im Krieg verschob sich die Lage, indem Australien

durch Transportschwierigkeiten nicht im gleichen Maße wie vorher mit seinen Erzen auf den Markt kommen konnte. Dagegen entwickelte sich der Molybdänbergbau nunmehr in Norwegen (etwa 100 *t* MoS_2 in 1915) in den Vereinigten Staaten (160 *t* Erzkonzentrat in 1914) und in Canada (189 *t* im Jahre 1918). In der gleichen Zeit wurden in Deutschland unter dem Zwang der Kriegsnot aus den ärmsten Rohstoffen (Gelbbleierzen aus Bayern und Tirol, Mansfelder Ofensauen) etwa 100 *t* *Mo* jährlich erzeugt. Nach Kriegsbeendigung trat durch die Erschütterung der allgemeinen Wirtschaftslage ein neuer, sehr starker Rückgang des Bedarfes ein. Insbesondere hemmten die großen Lagerbestände an Wolframerz, die in der Zeit des großen Kriegsbedarfs aufgespeichert worden waren. Der Molybdänerzbergbau ging immer mehr zurück und kam um 1922 allenthalben zum Erliegen. Eine Besserung zeigte sich erst seit etwa 1924, u. zw. ging sie von den Vereinigten Staaten aus, wo das Interesse an der Verwendung des Molybdäns am größten war, da im Lande (Climax, s. S. 634) mächtige *Mo*-Lagerstätten vorhanden sind, während Wolframerz eingeführt werden muß. Durch intensive Forschung und Propaganda kam der Bedarf sehr rasch wieder zum Ansteigen und betrug schon im Jahre 1929 über 2000 *t* MoS_2.

Literatur s. Molybdänlegierungen, Bd. VII, 654. *Pokorny*

Molybdänlegierungen. Da die Verwendung des Molybdäns in der Technik – ausgenommen die Herstellung von Glühfäden – fast ausschließlich in Legierung mit anderen Metallen geschieht, kommt den Molybdänlegierungen in der Metallurgie des Molybdäns eine größere Bedeutung zu als dem reinen Metall. Grundlegende systematische Untersuchungen über die Legierungen des Molybdäns und die Möglichkeiten ihrer Anwendung sind von GUERTLER und seinen Mitarbeitern (*Ztschr. Metallkunde* **15**, 151, 251 [1923]) ausgeführt worden. Über die Herstellung der verschiedenen Legierungen ist zu sagen, daß hierfür grundsätzlich alle Methoden geeignet sind, wie sie für die Herstellung von Molybdän und Ferromolybdän beschrieben sind (s. S. 636), indem man dem Reaktionsgemisch den betreffenden Legierungsbestandteil bzw. seine Bildungsgemische zusetzt. In der folgenden Zusammenstellung sind nur die Legierungen sowie Metalloidverbindungen mit metallischem Charakter aufgenommen, die technisches Interesse haben bzw. erlangen können.

Molybdän-Kupfer. Aus den Untersuchungen von DREIBHOLZ (*Ztschr. phys. Chem.* **108**, 1 [1924]) kann geschlossen werden, daß Kupfer mit Sicherheit kein Molybdän, andererseits Molybdän mit großer Wahrscheinlichkeit kein Kupfer zu lösen vermag. Die Technik bestätigt diese Nichtlegierbarkeit (s. z. B. GENERAL ELECTRIC CO., *D. R. P.* 366 865 [1921]; SARGENT, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **22**, 787 [1900]). Legierungen können nur unter Mitverwendung dritter Metalle, vor allem z. B. Nickel, Kobalt, erzielt werden. Nickel schließt die Mischungslücke mit 49% *Ni* bei 35,5% *Cu*, Kobalt mit 70% *Co* bei etwa 20% *Cu* (s. auch NORSKE MOLYBDEN-PRODUKTER, *D. R. P.* 367 208 [1921], 368 600 [1922]; ELECTRO-METALLURGICAL CO., *A. P.* 1 582 024 [1924]).

Auch die Einführung von Chrom läßt technisch brauchbare Eigenschaften nicht erwarten (SIEDSCHLAG, *Ztschr. anorgan. allg. Chemie* **131**, 196 [1923]).

Molybdän-Cadmium-Zink. Zink und Cadmium lösen unter Umständen Molybdän auf und bilden beim Erstarren Krystalle ähnlich denen von Eisenzink (GUERTLER, *Ztschr. Metallkunde* **15**, 152 [1923]).

Molybdän-Quecksilber. Amalgame sind bekannt (FÉRÉE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **122**, 733 [1896]). Die Existenz von Verbindungen ($MoHg_9$, $MoHg_2$, Mo_2Hg_3) ist nicht einwandfrei erwiesen.

Molybdän-Bor. Das System ist mehrfach untersucht (TUCKER und MOODY, *Journ. chem. Soc. London* **81**, 16 [1902]; WEDEKIND, *B.* **46**, 1205 [1913]), ohne aber über die Existenz von Verbindungen (Mo_2B, MoB, Mo_3B_4) Klarheit zu schaffen. Technisch sind die Legierungen interessant wegen ihrer großen Härte und hohen Beständigkeit gegen Säuren, Laugen und Seewasser sowie wegen des hohen *Schmelzp.* und hohen elektrischen Widerstandes (GIROD, *F. P.* 410 403 [1909]; WALTER, *D. R. P.* 340 185 [1918], 361 094 [1920]; NORSKE MOLYBDEN-PRODUKTER, *D. R. P.* 424 990 [1921] und *D. P. a.* N 20920 [1922]).

Molybdän-Aluminium. Das System wurde von SCHIRMEISTER (*Stahl und Eisen* **35**, 998 [1915]) und REIMANN (*Ztschr. Metallkunde* **14**, 119 [1922]) untersucht. Eine technische Verwertung kann kaum erwartet werden. Dagegen werden nach

Regelsberger (*Ztschr. angew. Chem.* **37**, 239 [1924]) Kobalt-Aluminium-Legierungen mit 8–10% *Co* durch Zusatz von 0,6–1,0% *Mo* zum Teil bis zum dreifachen Wert ihrer Festigkeitseigenschaften veredelt (s. auch Hybinette *A. P.* 1 579 481 [1926]).

Molybdän-seltene Erden. Nach Guertler (*Ztschr. Metallkunde* **15**, 152, [1923]) besteht keine Legierungsneigung. Dagegen stellt Cooper (*A. P.* 1 232 326 [1925]) aus einem gepreßten Gemisch von pulverförmigem Molybdän und Thoriumhydrid durch Sinterung bei etwa 1700° eine gut bearbeitbare Legierung von hoher Elektronenemission bei niedriger Aktivierungstemperatur her (s. auch Marden und Rentschler, *A. P.* 1 733 813 [1921]).

Molybdän-Kohlenstoff s. Bd **III**, 102.

Molybdän-Silicium. Einwandfrei nachgewiesen ist eine Verbindung $MoSi_2$, dagegen sind anfechtbar die Angaben über die Verbindungen $MoSi$ und Mo_2Si_3 (Vigouroux, *Compt. rend. Acad. Sciences* **129**, 1238 [1899]; Watts, *Trans. Amer. electro-chem. Soc.* **9**, 105 [1906]); Defacqz, *Compt. rend. Acad. Sciences* **144**, 1424 [1907]; Hönigschmid, *Monatsh. Chem.* **28**, 1017 [1907]); Wedekind und Pintsch, *D. R. P.* 294 267, 295 547 [1913]; Walter, *D. R. P.* 341 793, 400 138 [1919], 369 191 [1920]). Die Bildung erfolgt schon bei 1200–1300°. $MoSi_2$ ist gegen chemischen Angriff und Erhitzung außerordentlich beständig. Es ist in allen Mineralsäuren unlöslich, ausgenommen in einem Gemisch von $HNO_3 + HF$, wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, auch nicht von geschmolzenem $KHSO_4$, wohl aber von schmelzenden Alkalihydroxyden sowie KNO_3 und $KClO_3$.

Molybdän-Titan. Legierungen sollen entstehen durch Schmelzen von TiN mit $MoS_2 + Cu$ (Norske Molybden-Produkter, *D. R. P.* 424 990 [1921] und *D. P. a.* N 20920 [1922]); sie sollen außerordentlich hart und chemisch beständig sein und vor allem für Ziehsteine, als Schleifmaterial und, wegen des hohen elektrischen Widerstandes, auch als Widerstandsmaterial Verwendung finden.

Molybdän-Blei. Molybdän löst sich in geschmolzenem Blei bis zu etwa 20%, scheidet sich aber schon bei ziemlich hoher Temperatur wieder ab (Guertler, *Ztschr. Metallkunde* **15**, 152 [1923]). Das molybdänhaltige Blei ist härter und fester als reines Blei.

Molybdän-Stickstoff. Stickstoff und Molybdän scheinen nur sehr schwierig zur Vereinigung zu bringen zu sein (Langmuir, *Journ. Amer. chem. Soc.* **41**, 167 [1919]; Tammann, *Ztschr. anorgan. Chem.* **124**, 26 [1922]), wenigstens bis 1800° (Lorenz und Woolcock, ebenda **176**, 298 [1928]). Die Anwesenheit von dritten Stoffen scheint die Bildung von Molybdännitriden zu begünstigen (*BASF*, *D. R. P.* 259 649 [1912]; Zerning, *A. P.* 1 019 581 [1906]; Soc. d'Études Minières et Industrielles, *E. P.* 245 702 [1925]). Das sich unter Umständen bildende Nitrid hat die Zusammensetzung MoN_2.

Molybdän-Tantal. Zufolge der Ähnlichkeit von Tantal und Wolfram ist anzunehmen (Guertler, *Ztschr. Metallkunde* **15**, 153 [1923]), daß es sich, wie dieses, mit Molybdän in allen Verhältnissen legiert.

Molybdän-Chrom. Das System ist von Siedschlag (*Ztschr. anorgan. Chem.* **131**, 191 [1923]) untersucht worden. Er stellte ein bei 1460° schmelzendes Eutektikum mit 22,7% *Mo* fest. Im flüssigen Zustande besteht vollkommene Mischbarkeit. Im festen Zustande beträgt die Sättigungsgrenze von *Mo* in *Cr* 2%. Die Legierungen sind bis 50% *Cr* sehr spröde, die Harte beträgt 7,5, die chemische Beständigkeit ist nicht besser als die von Molybdän. Auch ein Kupferzusatz hat keine günstige Wirkung.

Molybdän-Wolfram. Die beiden Metalle bilden keine Verbindungen, sondern eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen (Fahrenwald, *Ztschr. angew. Chem.* **30**, II, 210 [1917]; Jeffries, *Ztschr. Metallkunde* **14**, 176 [1922]; **15**, 154 [1923]; Geiss und Liempt, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **128**, 355 [1923]). Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgt schon von 1300° an, also weit unterhalb des

Schmelzp. (v. ARKEL, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 847 [1928]). Die Legierungen sind fester, härter, aber auch etwas spröder als die reinen Metalle. Sie können Verwendung finden als Platinersatz (FAHRENWALD, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, II, 181 [1916]) sowie für Thermoelemente (PIRANI und WANGENHEIM, *Ztschr. techn. Phys.* **6**, 358 [1925]).

Molybdän-Uran. Legierungen von Molybdän mit 5% Uran sollen eine hohe Elektronenemission besitzen (HEANY, *A. P.* 1 759 454 [1925]).

Molybdän-Platin. Die Legierungen wurden von DREIBHOLZ (*Ztschr. physikal. Chem.* **108**, 5, [1923]) untersucht. Darnach nimmt Platin in der Nähe seines *Schmelzp.* mindestens 16% *Mo* unter Mischkrystallbildung auf. Das Platin wird hierdurch härter und spröder. Bei der Abkühlung scheidet sich das *Mo* wieder in feiner Verteilung aus. Man kann daher einen Molybdänzusatz zur Streckung von Platin verwenden (NORSKE MOLYBDEN-PRODUKTER, *D. R. P.* 394 045 [1922]; FRY, *A. P.* 1 407 525 [1920]).

Molybdän-Nickel. Das System ist von BAAR (*Ztschr. anorgan. Chem.* **70**, 358 [1911]) und von DREIBHOLZ (*Ztschr. physikal. Chem.* **108**, 9 [1923]) untersucht. Danach nimmt *Ni* bei sinkendem *Schmelzp.* bis zu 33% *Mo* in fester Lösung auf; bei 49,7% *Mo* wurde ein Eutektikum mit dem E_p von 1310° ermittelt, bei 1345° bildet sich peritektisch eine Verbindung *MoNi*. Nur Legierungen mit weniger als 18% *Mo* sind bei Zimmertemperatur magnetisch. Mit zunehmendem *Mo*-Gehalt werden die Legierungen härter, derart, daß bei 20% *Mo*-Gehalt die 3fache Härte von reinem *Ni* erreicht wird. Die Legierungen des *Mo* mit *Ni* werden mit 75% *Mo* und 25% *Ni* oder 50% *Mo* und 50% *Ni* als Zusatz bei der Stahlfabrikation verwendet. Technisches Interesse bieten sie aber vor allem durch ihre hohe chemische Beständigkeit. Die Verbindung *MoNi* wird durch HNO_3 nicht geätzt. Eine Legierung von 90% *Ni*, 7% *Mo* und 3% *Si* ist salzsäurebeständig (PFAUTSCH, *Ztschr. Metallkunde* **17**, 48 [1925]), ebenso Legierungen mit 75–90% *Mo*, 15–11% *Ni*, 12–2% *Si*, 4–0% *Fe* (KURT, *Ö. P.* 106 973 [1925]), die durch einen geringen Zusatz von *Si*, *C*, *Zr*, *Bi* oder *Ti* eine stellitartige Härte erlangen können (s. auch GELSENKIRCHENER BERGBAUVEREIN, *D. R. P.* 463 832 [1923]). ROHN (*Ztschr. Metallkunde* **16**, 297 [1924]) stellte an Legierungen von Nickel mit 5 und 10% *Mo* in Kombination mit Platin sehr günstige thermoelektrische Verhältnisse fest. Günstige mechanische Festigkeitseigenschaften sind bei den Legierungen von 70% *Ni* an zu erwarten (GUERTLER, *Ztschr. Metallkunde* **15**, 151, 251 [1923]).

Molybdän-Nickel-Chrom. Die Legierungen, von SIEDSCHLAG (*Ztschr. Metallkunde* **17**, 53 [1925]) metallographisch untersucht, zeichnen sich durch hohe chemische Beständigkeit und hervorragende Härte und Festigkeitseigenschaften aus (CLÉMENT und SMITH, *A. P.* 1 540 928 [1917]; GIRIN, *A. P.* 1 483 298, 1 504 338 [1918]; NORSKE MOLYBDEN-PRODUKTER, *D. P. a.* 21065 [1922]; KELLEY, *E. P.* 277 170 [1926], 117 448 [1929]).

Molybdän-Nickel-Kupfer. Durch einen Zusatz von 49% *Ni* bei 35,5% *Cu* und 15,5% *Mo* wird die Mischungslücke des Systems *Mo-Cu* geschlossen; mit wachsendem *Mo*-Gehalt werden die *Cu-Ni*-Legierungen härter (DREIBHOLZ, *Ztschr. physikal. Chem.* **108**, 12 [1923]).

Molybdän-Nickel-Aluminium. Die Legierungen übertreffen die Bronzen an Härte und Festigkeit (PFAUTSCH, *Ztschr. Metallkunde* **17**, 125 [1925], der auch die Molybdän-Nickel-Zinn-Legierungen eingehend untersucht hat).

Molybdän-Kobalt. Das Zustandsdiagramm wurde von RAYDT und TAMMANN (*Ztschr. anorgan. Chem.* **83**, 246 [1913]) ermittelt. Darnach vermag Kobalt bei sinkendem *Schmelzp.* bis zu 28% *Mo* in fester Lösung aufzunehmen. Bei 1335° erstarrt ein Eutektikum mit 37% *Mo*. Bei 61,8% *Mo* bildet sich eine Verbindung *MoCo*, die nicht magnetisch ist. Mit wachsendem *Mo*-Gehalt nimmt die Angreifbarkeit durch HNO_3 ab, ebenso sinkt die elektrische Leitfähigkeit und der Temperaturkoeffizient,

die Härte steigt, aber auch die Sprödigkeit, die Festigkeit wird geringer. Die Magnetisierbarkeit wird bis zu etwa 60% *Mo* gesteigert. Aussicht auf technische Verwendung hinsichtlich mechanischer Eigenschaften haben Legierungen von 80% *Co* an (GUERTLER, *Ztschr. Metallkunde* **15**, 251 [1923]).

Molybdän-Kobalt-Kupfer. Die Mischungslücke zwischen Molybdän und Kupfer wird mit einem Gehalt von etwa 70% *Co* geschlossen (DREIBHOLZ, *Ztschr. physikal. Chem.* **108**, 40 [1923]).

Molybdän-Eisen. Vgl. Bd. **IV**, 148. Die Herstellung von Ferro-Molybdän (über die Verfahren s S. 636 ff.) geschieht heute ausschließlich auf elektrothermischem Wege, in Öfen ähnlich den Elektrostahlöfen oder auch in Schachtöfen. Zweckmäßig hält man einen Prozentgehalt von nicht mehr als 50% *Mo* ein und arbeitet im Abstichbetrieb, da eine einwandfreie Raffination des Ferromolybdäns nur im flüssigen Zustande zuverlässig erfolgt. Die Herstellung erfordert 12—16 *kWh* und etwa 0,2 *kg* Elektroden je 1 *kg Mo.* Handelsüblich ist eine Legierung von 35—60% *Mo*, 1—0,5% *C*, max. 1% *Mn*, max. 0,2% *Cu*, max. 0,1% *Al*, max. 0,2% *S*, max. 0,05% *As*, max. 0,05% *P*, max. 0,5% *Si*, max. 0,1% *Sn*, max. 0,05% *N*. Diese Legierung ist bis zu etwa 0,8% *C* Gehalt von silberweißer Farbe, glasartig spröde und von muscheligem Bruch. Bei höherem *C*-Gehalt ist die Farbe mehr stahlgrau, Härte und Festigkeit sehr groß. Oberhalb 59% *Mo* ist die Legierung unmagnetisch.

Für die Raffination, vor allem die Befreiung von Schwefel, wurde die Behandlung mit Alkalien im Schmelzfluß vorgeschlagen (s. SALTRICK, *E. P* 202 345 [1922]; BORCHERS und STIMSON, *E. P.* 223 617, 223 622 [1923]; EHRENBERG, *D. R. P.* 417 448 [1923]). Zur Gewinnung kohlefreier Legierungen wird empfohlen, wassergekühlte Metallelektroden zu verwenden (BECKET, *A. P.* 892 211 [1908]) oder eine hochsiliciumhaltige Vorlegierung herzustellen, die naturgemäß kohlearm ist, und aus der man das *Si* durch Raffination mit Eisenoxyd, Kalk und Flußspat entfernen kann (JOHNSON, *A. P.* 1 318 764 [1919]). STAHLWERKE RICH. LINDENBERG (*D. R. P.* 408 705 [1920]) raffinieren die kohlehaltige Legierung unter einer basischen Schlacke von Borsäure, Flußspat und borsaurem Calcium unter Zusatz von Titan. GRÖNVAL (*Schwed. P.* 39 417 [1915]) entkohlt mit Manganerz an Stelle von Eisenerz.

Literatur: GUERTLER, Metallographie. Bornträger, Berlin 1913. — HONIGSCHMID, Carbide und Silicide Halle 1914. — KRUSCH, Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstatten. Stuttgart 1911. — Derselbe, Versorgung Deutschlands mit metallischen Rohstoffen. Leipzig 1913. — LEISER, Wolfram. Halle 1910. — MARS, Die Spezialstahle Stuttgart 1912 — MENNICKE, *Elektrochem. Ztschr.* **20**, 181, 215, 280, 271 [1913/14]. — POKORNY, Molybdan. Halle 1927. — Abhandlung aus dem Institut fur Metallhuttenwesen und Elektrometallurgie der technischen Hochschule Aachen 1915 — Festschrift der MANSFELDschen KUPFERSCHIEFERBAUENDEN GEWERKSCHAFT 1907 — ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie IV, 1 —2 Leipzig 1920. — GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chemie 1912 — CLIMAX MOLYBDENUM CO., „Molybdenum in 1928". — GESELLSCHAFT FUR ELEKTROMETALLURGIE, Nurnberg, Uber Molybdan im Stahl — H. ALTERTHUM, Neueres über Molybdan und seine Verwendung. *Ztschr. anorgan. Chem.* **1929**, 2. *Pokorny.*

Molybdänverbindungen. Molybdän erscheint in seinen Verbindungen 2-, 3-, 4—8wertig. In den Halogenverbindungen $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$ und den Oxychloriden $MoOCl_4$ und MoO_2Cl_2 tritt es 3-, 4-, 5- und 6-wertig auf, in seiner bestandigsten Sauerstoffverbindung MoO_3 gleichfalls 6wertig, in den Schwefelverbindungen MoS_2 und MoS_4 4- und 8wertig.

Molybdäntrioxyd, MoO_3, ist mit seinen Salzen die technisch wichtigste Molybdänverbindung. Mit dem Namen bezeichnet man sowohl das Trioxyd selbst wie auch sein Hydrat. Die käufliche Molybdänsäure enthält stets Ammoniak und entspricht gewöhnlich der Formel $NH_3 \cdot 3\,MoO_3 + {}^1/_2\,H_2O$ (KLASON, *B.* **34**, 153 [1901]).

Molybdäntrioxyd ist ein weißes, talkartiges Pulver. Es krystallisiert aus dem Schmelzfluß in rhombischen Nadeln und sublimiert beim Erhitzen in farblosen, glänzenden, dünnen Tafeln. Es färbt sich bei hoherer Temperatur citronengelb und schmilzt bei 791° zu einer braungelben Flüssigkeit (GROSCHUFF, *Ztschr. anorgan. Chem.* **58**, 113 [1908]). D^{21} 4,39. Es löst sich in etwa 570 (500) Tl. kaltem Wasser;

viel leichter in der Hitze. Die Lösung rötet Lackmus- und bräunt Curcumapapier. Glühen im Wasserstoffstrom liefert Molybdän, bei 300–470° Molybdändioxyd. Magnesium und Zink reduzieren in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung zu Mo_2O_3. Digestion mit Wasser und Molybdänmetall, Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Kochen mit Salzsäure geben blaues Mo_3O_8; trockenes Chlor gibt Molybdänoxychloride.

Molybdantrioxyd liefert eine ganze Anzahl von Hydraten. In Wasser reichlich lösliches amorphes Hydrat erhalt man aus Ammoniummolybdat, wenn man aus ihm mit Bariumchlorid das Bariumsalz fällt, es nach sorgfältigem Waschen und Trocknen in Wasser suspendiert, genau mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eindampft. Erwärmt man eine Lösung von Natriummolybdat Na_2MoO_4 mit Salzsäure auf 45°, so entsteht leicht lösliche kolloidale Molybdänsäure, die als hygroskopische Masse mit den typischen Eigenschaften der Kolloide gewonnen werden kann. Auch durch mechanische Zerteilung der Molybdänsaure kann eine kolloidale Säure erhalten werden (G. WEGELIN, *Kolloid-Ztschr.* **14**, 65 [1913]). Ähnliche Produkte hat bereits GRAHAM (*Compt. rend. Acad. Sciences* **59**, 174) in Händen gehabt.

Das Hydrat $MoO_3 + H_2O$ krystallisiert in kleinen, weißen Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Man erhält es aus dem nachbeschriebenen Dihydrat durch Erwärmen mit Wasser auf 70° (ROSENHEIM und BERTRAM, *Ztschr. anorgan. Chem.* **34**, 427; ROSENHEIM und DAVIDSOHN, ebenda **37**, 314 [1903]).

Das Dihydrat $MoO_3 + 2H_2O$ besteht aus gelben monoklin-prismatischen Krystallen, die im Vakuum unter Vertiefung ihrer Farbe 1 *Mol.* Wasser, bei 200° auch das zweite Molekül abgeben. Bei 18° lösen sich 1,066 *g*, bei 70° 20,55 *g* in 1000 *g* Wasser. Die Verbindung scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag aus Ammonmolybdatlösungen bei längerem Stehen ab. Man stellt sie aus käuflichem Ammonmolybdat mit Salpetersaure nach einer Vorschrift von ROSENHEIM (*Ztschr. anorgan. Chem.* **50**, 320 [1906]) unter Kautelen dar, auf deren Wiedergabe hier verzichtet sei.

Molybdänsäure verbindet sich sowohl mit anorganischen wie organischen Säuren zu komplexen Säuren. Von ihnen ist die von BERZELIUS entdeckte Phosphormolybdänsäure

$$H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3 + 12\,H_2O$$

die wichtigste. Sie wird als Reagens auf Alkaloide, mit denen sie Fällungen gibt, benutzt. Zur Darstellung des Reagens geht man vom phosphormolybdänsauren Ammon aus. Man gewinnt dieses, indem man zu einer Lösung von molybdänsaurem Ammon so lange verdünnte Salz- oder Salpetersäure zugibt, daß der entstandene Niederschlag sich eben wieder löst, und dann irgend ein lösliches Phosphat zufügt. Man nimmt den entstandenen gelben Niederschlag mit Sodalösung auf, dampft zur Trockne, glüht, löst in Wasser und versetzt mit Salpetersaure bis zur stark sauren Reaktion.

Technisch weit wichtiger sind aber die Metallsalze der Molybdänsäure. Sie haben meist eine sehr komplizierte Zusammensetzung. Das Verhältnis von Sauerstoff der Base zu dem der Säure ist meist 1:3, 1:7, 1:9, 1:12 und 1:24. Die Alkalimolybdate sind Zwischenprodukte bei der Verarbeitung des Molybdänglanzes und Gelbbleierzes auf Molybdänsäure, die Erdalkalimolybdate dienen zur Gewinnung von Molybdänmetall und Ferromolybdän (s. Molybdän, Bd. **VII**, 632, 643, 654).

Darstellung. Molybdäntrioxyd bildet sich beim Erhitzen des Metalls oder seiner niederen Oxyde sowie des Molybdänsulfids an der Luft, ferner bei Einwirkung von Salpetersäure auf diese Verbindungen, beim Glühen des Metalls oder seiner anderen Oxyde im Wasserdampf, schließlich beim Sublimieren von Ammoniumphosphormolybdat. Völlig rein erhält man es aus mehrfach umkrystallisiertem Ammonmolybdat durch Glühen (MUTHMANN, *A.* **238**, 117 [1887]).

Die technische Darstellung von Molybdäntrioxyd aus Molybdänglanz und seine Reinigung durch Sublimation ist bereits bei Molybdän (Bd. **VII**, 641) beschrieben worden. Recht gute Dienste leistet zum Abrösten von kleinen Mengen Molybdänglanz der in Abb. 274 dargestellte Ofen. Enthält das Röstprodukt größere Mengen Kupfer, so entfernt man zunächst dieses durch vorsichtiges Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure, ehe man behufs Reinigung das rohe Molybdäntrioxyd in

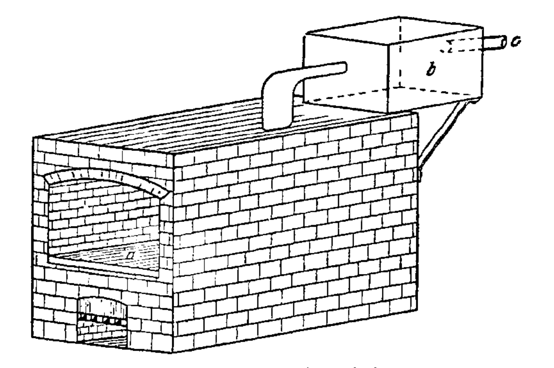


Abb. 274. Röstofen für Molybdänglanz. *a* Eisenplatten; *b* eiserner Kasten zum Auffangen von sublimiertem Molybdänoxyd; *c* Anschlußrohr zum Kamin.

Lösung bringt. Man löst nun das Oxyd in geschlossenen, heizbaren, mit Rührwerk versehenen Kesseln in Ammoniakwasser, filtriert von dem Sand, Gangart und hauptsächlich Eisenoxyd enthaltenden Rückstande ab. Sind nur Zehntelprozente Kupfer vorhanden, so werden sie in der Lauge mit Schwefelammon entfernt; man filtriert vom Schwefelkupfer ab und dampft die klare Lösung in einer gußeisernen Schale bis fast zur Trockne ein. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem harten Salz, das noch durch Eisen, Tonerde und Kieselsäure verunreinigt ist. Beim Wiederaufnehmen mit Wasser bleiben diese Verbindungen ungelöst und werden abfiltriert. Die klare Lösung wird bis auf 55—60° *Bé* eingedampft und hiernach krystallisiert. Aus diesen Krystallen von Ammoniummolybdat kann man nach dem Mahlen durch Glühen bei höchstens mittlerer Rotglut reines Molybdäntrioxyd erhalten.

Der Rückstand von der Ammoniakextraktion enthält oft noch 15—20% MoO_3 und wird entweder an Stelle von Sand (s. S. 637) beim Erzabrösten verwendet, oder, wenn er nur 8—10% MoO_3 enthält, mit Schwefelnatriumlösung digeriert. Das in Lösung gegangene Natriumsulfomolybdat wird mit Salzsäure zersetzt und das Schwefelmolybdän nach dem Abfiltrieren getrocknet, was vorsichtig geschehen muß, da es sich zwischen 40 und 50° schon entzünden kann. Das Material kann abgeröstet und, wie beschrieben, weiterverarbeitet werden. Statt einzudampfen, kann man auch die Reinlauge des Ammoniummolybdats mit Salzsäure fällen; man erhält so nach dem Trocknen ein Hydrat mit etwa 90% MoO_3, das durch Glühen in reines alkalifreies Molybdäntrioxyd übergeführt wird.

Zur Fabrikation von Molybdänsäure aus Gelbbleierz wird es, fein gepulvert, mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit *konz.* Salzsäure digeriert und das ausgeschiedene Bleichlorid abfiltriert. Etwa noch gelöstes Blei wird mit Schwefelsäure ausgefällt. Dann dampft man die Lösung ein und stellt wieder das krystallisierte Ammonsalz dar. Falls in diesem noch Blei nachweisbar sein sollte, so muß es durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelammon von ihm befreit werden (ULLIK, *A.* **144**, 205). Über den Aufschluß des Gelbbleierzes mit *konz.* Schwefelsäure, wobei nur 35% Ausbeute erzielt werden, s. ELBERS, *A* 85, 215, sowie Bd. **VII**, 639, wo auch noch andere Verfahren beschrieben sind. Die direkte Zersetzung des Erzes mit Salpetersäure gibt keine guten Resultate.

Verwendung. Hauptverwendung findet Molybdänsäure zur Verarbeitung auf Metall, das man durch Reduktion mit kohlenstoffhaltigem Material oder aluminogenetisch herstellt, ferner zur Darstellung der Salze.

Salze der Molybdänsäure.

Ammoniummolybdate. Die Herstellung ist bereits Bd. **VII**, 641, sowie oben (S. 656) beschrieben. Mit Wasserstoffsuperoxyd gibt das Salz ein Permolybdat $3\,(NH_4)_2O\cdot 7\,MoO_4 + 12\,H_2O$, orangerote Krystalle, die sich bei 105° unter Entfärbung zersetzen und in wässeriger Lösung die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds zeigen (WEINLAND, *Ztschr. anorgan. Chem.* **17**, 76 [1898]). Es findet seine Hauptverwendung zur Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl.

Bariummolybdate. Das neutrale Salz $BaMoO_4$ ist ein in Wasser wenig lösliches Krystallpulver. Es färbt sich beim Glühen blaugrün, ohne zu schmelzen. Zur Darstellung fällt man normales oder gewöhnliches, mit viel Ammoniak versetztes Ammonsalz mit Bariumchlorid und wäscht den Niederschlag bei möglichstem Luftabschluß mit Wasser aus, oder man schmilzt 2 Tl. Natriummolybdat mit 6 Tl. Bariumchlorid und 4 Tl. Kochsalz zusammen. Fällt man gewöhnliches Ammonsalz direkt mit Bariumchlorid, so entsteht das Salz $Ba_3Mo_7O_{24} + 9\,H_2O$ als flockiger Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Bleimolybdat, Gelbbleierz, Wulfenit $PbMoO_4$, ist neben Molybdänglanz das wichtigste Molybdänmineral. Künstlich wird es durch Fällen von normalem Natriummolybdat mit Bleinitrat als weißes Pulver (*D* 6,62) erhalten, das sich in feuchtem Zustande in Salpetersäure und Natronlauge, aber nicht in Essigsäure löst. Es schmilzt bei hoher Temperatur (SCHINDLER, *Ztschr. analyt. Chem.* **27**, 137; s. auch Molybdän).

Calciummolybdate. Die Salze $CaMo_4O_{13} + 9\,H_2O$ und $CaMo_3O_{10} + 6\,H_2O$ entstehen beim Kochen von Molybdänsäure mit Calciumcarbonat und Wasser. Das erste Salz ist amorph, durchsichtig, leicht löslich in Wasser und schmilzt bei schwacher Rotglut (ULLIK, *A.* **144**, 231 [1867]). Das normale Salz $CaMoO_4$, als Powellit natürlich vorkommend, entsteht beim Fällen des normalen Natriumsalzes mit Calciumchlorid (ULLIK, a. a. O.; s. auch SMITH und BRADBURY, *B.* **24**, 2930). Vgl. auch Bd. **VII**, 640.

Kaliummolybdate $K_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$ krystallisiert in 6seitigen Prismen, die beim Erhitzen das Wasser abgeben und beim Glühen schmelzen. Viel kaltes Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von $K_2Mo_3O_{10}$. Zur Darstellung nimmt man Molybdänsäure mit Pottaschelösung auf,

dampft bis fast zur Trockne und krystallisiert aus möglichst wenig heißem Wasser um. Trägt man in kochende Kalilauge Molybdänsäure ein, solange sie sich noch löst, oder schmilzt man sie mit der doppelt molekularen Menge Pottasche zusammen und kocht die Schmelze mit Wasser aus, so erhält man das gewöhnliche Kaliumsalz $K_2Mo_3O_{10}$ in seideglänzenden, verfilzten, luftbeständigen Nadeln. Die Verbindung verliert bei 100° ihr Krystallwasser, schmilzt beim Glühen, erstarrt dann krystallinisch und ist nunmehr in kaltem Wasser fast unlöslich, wird aber von heißem noch reichlich aufgenommen. Das normale Salz K_2MoO_4 bildet 4seitige, zerfließliche Prismen, unlöslich in Alkohol, die bei starker Rotglut nicht schmelzen.

Natriummolybdate. Das Salz $Na_6Mo_7O_{24}+22H_2O$ (DELAFONTAINE, *Journ. prakt. Chem.* 95, 136; ULLIK, *A.* 144, 218) besteht aus glasglanzenden Prismen, die an der Luft verwittern, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser. Ein Natriummolybdat war unter dem Namen Molyform als Antisepticum im Handel.

Molybdändioxyd, MoO_2, bildet ein rötlichbraunes, glänzendes Pulver oder rötliche prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser. Kalilauge und Salzsäure wirken auch beim Kochen nicht auf die Verbindung ein. Salpetersäure verwandelt sie bei mäßigem Erhitzen in Molybdänsäure. Es kann erhalten werden, wenn man ein Gemisch von 8 Tl. entwässertem gewöhnlichen Ammonmolybdat, 7 Tl. gereinigter Molybdänsäure, 14 Tl. Pottasche und 7 Tl. Borsäure mehrere Stunden lang zum Schmelzen erhitzt und den erstarrten Kuchen mit Wasser auskocht (MUTHMANN, *A.* 238, 116 [1887]; MAURO und PANEBIANCO, *Gazz. Chim. Ital.* 11, 501 [1881]). Andere Herstellungsmethoden und Verwendung s. Bd. VII, 642.

Molybdändioxydmolybdat, blaues Molybdänoxyd, Mo_3O_8, natürlich als Ilsemannit vorkommend, bildet blauviolette bis dunkelblaue, häufig kupferfarbige Krystallblättchen. Es wird fast stets beobachtet, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure mit reduzierenden Agenzien (Zinnchlorür u. s. w.) behandelt (ROGERS und MITCHELL, *Journ. Amer. chem. Soc.* 22, 350; BERLIN, *Journ. prakt. Chem.* 49, 447). Mit 5 *Mol.* Wasser krystallisierend als dunkelindigoblaues, fast schwarzes, in Wasser reichlich lösliches Pulver erhält man die Substanz, wenn man Calciummolybdat mit Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und diese mit $^2/_3$ Tl. Rohr- oder Traubenzucker einige Minuten kocht (MASCHKE, *Ztschr. analyt. Chem.* 12, 384), ferner durch Erhitzen von Ammonmolybdat mit einer Lösung von Molybdändioxyd in Salzsäure (BERZELIUS; s. auch MARCHETTI, *Ztschr. analyt. Chem.* 13, 391 [1899]). Früher öfter als Mineralindigo, blauer Carmin, Molybdänblau in der Färberei und als Zeichentinte benutzt (O. WICHARDT, *D. R. P.* 167 122; POZZI-ESCOT, *Compt. rend. Acad. Sciences* 135, 880 [1902]), jetzt ohne Bedeutung.

Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$, bildet schwarzgrüne, metallglänzende, dem Jod ähnliche Krystalle oder feine braune Krystallnadeln vom *Schmelzp.* 194°, *Kp* 268°, sublimierbar und sich in großer Hitze zersetzend. An der Luft geht es unter Wassereinwirkung in Oxychlorid über. Von Wasser wird es unter Zersetzung mit blaugrüner Farbe gelöst, von Alkohol, Äther und Salzsäure mit grüner Farbe. Letztere Lösung wird durch Wasser erst braun, dann gelb gefärbt. Salpetersäure liefert eine farblose, *konz.* Schwefelsäure eine blaugrüne Lösung. Es gibt mit Ammonchlorid eine Doppelverbindung. Man stellt die Verbindung aus Molybdänmetall oder auch Schwefelmolybdän durch Erhitzen in einem trockenen luftfreien Chlorstrom dar oder durch Behandlung von Molybdändioxyd, im Gemisch mit Kohle, mit Chlor (vgl. LIECHTI und KEMPE, *A.* 169, 344 [1873]).

Nach T. R. FÖRLAND (*D. R. P.* 340 326 [1920]) wird aus dem auf 1–2 *mm* Korn zerkleinerten Erz im Chlorstrom bei Temperaturen über 268° das Molybdänchlorid abdestilliert und die Temperatur so geregelt, daß Blei-, Zink- und Kupferchloride nicht mit übergehen. Empfohlen wurde die Verwendung von Molybdänpentachlorid als Katalysator bei Chlorierungen in der organischen Präparatenchemie sowie zur Herstellung von Metallfäden (WOLFRAM A.-G., *D. R. P.* 184 379, 237 014).

Über Verwendungen von Molybdänverbindungen s. Bd. VII, 649.

Analytisches s. Molybdän, Bd. VII, 644. *Th. Geuther (A. Kölliker †).*

Monelmetall ist eine Nickellegierung, die aus etwa 67–70% Nickel, 27 bis 29% Kupfer und Beimengungen von Mangan und Eisen besteht. Die Legierung wird in Amerika aus einem Nickel-Kupfer-Mischerz unmittelbar erschmolzen und zeichnet sich aus durch leichte Verarbeitbarkeit, gute Festigkeitseigenschaften und guten Korrosionswiderstand gegen Säuren, besonders gegen HNO_3 und organische Säuren (s. Legierungen, säurefeste, Bd. VII, 303). Monelmetall wird in gleicher Güte auch hergestellt durch Zusammenschmelzen seiner Komponenten. Die Angaben über die Festigkeitseigenschaften sind nicht einheitlich; es kann etwa mit folgenden Werten gerechnet werden:

Zustand	Elastizitätsgrenze kg/mm²	Zugfestigkeit kg/mm²	Dehnung %
Gegossen	25–30	40–60	40–25
Gewalzt	35–45	55–70	35–25
Hart gezogen	–	über 75	12– 6
Weich geglüht	etwa 25	etwa 55	etwa 40

Das Material, das bei etwa 1350° schmilzt, findet besonders in Amerika Verwendung zu hoch beanspruchten Maschinenteilen, Schiffspropellern, Feuerbüchsen, Beizgefäßen, Pumpen, Apparaten, Filtertücher (TURNER, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 2956).

E. H. Schulz.

Monochromfarbstoffe (*I. G.*) sind echte beizenfärbende Azofarbstoffe, die einbadig mit Bichromat auf Wolle gefärbt werden. Hierhin gehören BX, 1912, und Monochrombraun, -grün B, 1911. *Ristenpart.*

Montanwachs s. Bd. **II**, 616.

Montejus s. Druckfässer, B. **IV**, 1.

Morbicid (SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) ist eine Formaldehydseifenlosung mit etwa 12% Formaldehyd (Bd. **III**, 581). Anwendung als Desinficiens. *Dohrn.*

Moronal (*Heyden*), basisch-formaldehydschwefligsaures Aluminium, hergestellt nach *D. R. P.* 290 909 durch Einwirkung von Formaldehyd auf schweflige Säure bei Gegenwart von Aluminiumhydroxyd. Weißes, in Wasser lösliches Pulver, das in Gegenwart von Säuren und Enzymen in seine Komponenten zerfällt. Desinficiens, reizloses Mundwasser in 1—2%iger Lösung. *Dohrn.*

Morphin s. Opiumalkaloide.

Mörtelstoffe sind mineralische Bindemittel, welche — zu Mörtel verarbeitet — die Verbindung der Bestandteile eines Bauwerkes, d. h. geformter oder ungeformter Steinmassen, dadurch herbeiführen, daß sie, mit Wasser angemacht, selbst steinartig erhärten. Die Zahl der Mortel und Mörtelstoffe ist groß und ihre Einteilung wegen des Fehlens scharfer Grenzlinien schwierig; man kann sie nach der Art ihrer Herkunft, nach dem Gange der Fabrikation und nach ihrem Verhalten im erhärteten Zustande ordnen. Für die Bedürfnisse der Praxis erweist sich der zuletzt genannte Weg als gangbar insofern, als für die Verwendung und Auswahl der Mörtel in erster Linie ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser maßgebend ist. Demnach unterscheiden wir Luftmörtel, die dem Angriff des Wassers nicht widerstehen, und Wassermörtel oder hydraulische Mörtel, die nach dem Erhärten von Wasser nicht mehr angegriffen werden. Luftmörtel sind der Lehmmörtel, der Gipsmörtel und der Kalkmörtel; zu den Wassermörteln rechnen wir die hydraulischen Kalke mit den Magnesiakalken und den Romankalken, die Portlandzemente mit den Eisenportlandzementen und den Hochofenzementen, die gesinterten und geschmolzenen Tonerdezemente und die gemischten Bindemittel aus Kalk und hydraulischen Zuschlägen, welch letztere für sich allein nicht erhärten. Zwischen all diesen Mörteln und Mörtelstoffen gibt es zahlreiche Übergänge.

Geschichtliches. Die altesten Mortelstoffe, deren sich die Menschheit bediente, sind Kalk und Gips; ihnen begegnen wir schon um 2800 v. Chr. bei den Bauten der Agypter; auch den Juden war schon unter SALOMO die Benutzung des Kalkes bekannt Dagegen scheinen die selbst erhartenden Mörtel, die hydraulischen Kalke und die Zemente, in jener grauen Vorzeit noch nicht benutzt worden zu sein, und selbst bei romischen Schriftstellern wird vor der Verwendung unreiner, d h. tonhaltiger Kalksteine zur Mortelbereitung noch gewarnt. Als Mortelstoffe fur Wasserbauten benutzten die Römer gemischte Mortel aus Weißkalk und „hydraulischen Zuschlagen" welche den Weißkalkmortel „wasserfest" machen, sie folgten hierbei wiederum dem Beispiel der Juden; denn schon unter SALOMO bereiteten die Juden wasserfeste Mortel durch Zusatz von Ziegelmehl zu Weißkalkmortel. An diese Kenntnis anknupfend, haben die Romer den Kreis der „hydraulischen Zuschlage" vor allem durch die Einfuhrung der „naturlichen Puzzolanen" erweitert. Sie erkannten, daß gewisse vulkanische Auswurfmassen, wie die Santorinerde von der Insel Santorin, die Puzzolanerde von Puteoli und der Traß aus dem Brohl- und Nettetal, den Kalkmörtel in noch hoherem Maße wasserfest machten als das Ziegelmehl; sie haben von dieser Erkenntnis, die sie zunachst wohl einer zufalligen Benutzung solcher vulkanischen Auswurfmassen an Stelle des Mauersandes verdankten, ausgiebigen Gebrauch gemacht

Wenn auch schon die Romer — allerdings wohl wider Willen — gelegentlich Wasserkalke verarbeitet haben, so fallt die bewußte Einfuhrung dieser Mortelstoffe doch erst in das letzte Viertel des 18 Jahrhunderts, wo sie gleichzeitig in Frankreich und in England vollzogen wurde, wenn auch in verschiedener Weise In Frankreich lernte man vor allem durch die Arbeiten VICATS, daß durch richtiges Brennen und Löschen kieselsaurehaltiger Kalksteine wasserfeste Mortelstoffe — die hydraulischen Kalke — gewonnen werden konnen, wahrend in England auf Grund der Arbeiten SMEATONS

die Bedeutung des Tongehalts für die hydraulischen Eigenschaften der Kalkmörtel erkannt und diese Erkenntnis vor allem durch PARKER planmäßig ausgebaut wurde, was zunächst zur Erfindung des Romankalkes führte. PARKER, der für die Herstellung des Romankalkes anfanglich die Mergelnieren des Londoner Septarientons benutzte, ging später zu künstlichen Mischungen aus Kalkstein und Ton über und bereitete damit die Erfindung des Portlandzements vor. Diese Erfindung wird zumeist dem Engländer J. ASPDIN (1811 – 1824) zugeschrieben, und wenn auch ASPDIN wohl gelegentlich, aber doch nur zufällig, Portlandzement in Händen gehabt hat, so muß doch der Engländer J. C. JOHNSON (1848) als der erste gelten, der die Arbeitsbedingungen, unter denen Portlandzement entsteht, genau erkannte. In England führte sich die Fabrikation des Portlandzements schnell ein, und von dort ist sie 1852 durch BLEIBTREU nach Deutschland gekommen.

Mit dem Ausgange des vorigen Jahrhunderts hat sich der Kreis der Mörtelstoffe durch die Einbeziehung gewisser industrieller Abfallstoffe erweitert, die ähnlich wie Ziegelmehl und vulkanische Auswurfmassen zwar für sich allein keine Mörtel bilden, aber durch Zumischung zu Weißkalk und kalkhaltigen Bindemitteln Wassermörtel zu liefern vermögen; Stoffe dieser Art sind vor allem die Hochofenschlacken.

Während die Wasserfestigkeit aller älteren Wassermörtel in der Hauptsache auf ihrem Gehalt an Kieselsäure beruht, blieb die Erfindung der Tonerdezemente, welche im wesentlichen aus Calciumaluminaten bestehen, der neuesten Zeit vorbehalten.

I. Gruppe: Luftmörtel.

In der Mörteltechnik bezeichnen wir als Luftmörtel nicht alle zu Luftbauten benutzten Mörtelstoffe, sondern nur jene, die ausschließlich zu Luftbauten dienen. Solche reine Luftmörtel sind der Lehmmörtel, der Gipsmörtel und die Kalkmörtel (Weißkalk-, Graukalkmörtel).

1. Lehmmörtel.

Der Lehmmörtel ist der Mauermörtel vergangener Zeiten; er findet heute nur noch gelegentlich bei primitiven Bauten Verwendung und auch nur dann, wenn infolge irgendwelcher besonderen Verhältnisse bessere Mörtelstoffe, besonders Kalk, nicht zur Verfügung stehen.

In chemischer Beziehung verdankt der Lehm seine Verwendbarkeit als Mörtelstoff seinem Gehalt an kolloidalen Bestandteilen, der ihm seine Plastizität verleiht, und der die Ursache dafür ist, daß der Lehm nach dem Austrocknen einen gewissen Zusammenhang, eine gewisse Festigkeit erlangt. Reiner Ton ist als Mauermörtel nicht zu benutzen, weil er beim Austrocknen zu sehr der Schwindung unterliegt und rissig werden würde. Man benutzt daher nur die sandigen Lehme und muß fette Lehme, sofern nur solche zur Verfügung stehen, durch Verkneten mit Sand entsprechend magern. Da der Lehmmörtel nur geringe Festigkeit erlangt, so hat man versucht, ihn durch Hineinarbeiten von Faserstoffen zu verbessern; geeignet hierfür sind alle möglichen Faserstoffe, so z. B. geschnittenes Stroh (Häcksel), Kälberhaare, Hanfabfälle u. s. w. Eine gewisse Bedeutung hat der Lehmmörtel noch heute zur Herstellung von Fußböden- und Deckenbelägen in Scheunen, Ställen, Lagerräumen und ähnlichen Gebäuden. Man verfährt bei der Herstellung solcher Beläge in der Weise, daß man den steifen Lehmmörtel ausbreitet und feststampft und durch wiederholtes Klopfen und Stampfen mit eisernen Schlägern oder Stampfern dafür Sorge trägt, daß während des Austrocknens des Belags keine Rißbildung eintritt.

2. Gipsmörtel.

Allgemeines. Die Herstellung der Gipsmörtel beruht auf den Umwandlungen, welche der natürliche Gipsstein, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (s. Bd. III, 55), beim Erhitzen erfährt. Schon bei etwa 65° beginnt das Hydratwasser zu entweichen, indem das Dihydrat unter Abspaltung von $1^1/_2$ *Mol.* Wasser in das Hemihydrat $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ übergeht; bei 101,5° erreicht der Dampfdruck des Gipssteins den Atmosphärendruck, und bei 107° tritt lebhafter Zerfall ein. Das Hemihydrat ist bis etwa 170° beständig; dann folgt weitere Wasserabgabe und Bildung von wasserfreiem Calciumsulfat; doch werden die letzten Wasserreste erst bei wesentlich höheren Temperaturen abgegeben. Das wasserfreie Calciumsulfat zerfällt bei weiterem Erhitzen schließlich in CaO und SO_3; das Eintreten dieser Dissociation wird durch beigemischte Ver-

unreinigungen toniger Art sehr begünstigt, so daß SO_3-Verluste bei unreinen Gipsen schon bei Temperaturen über 700° eintreten können; bei reinem Calciumsulfat sind aber weit höhere Temperaturen (über 1450°) erforderlich, um eine wesentliche Dissoziation in CaO und SO_3 (bzw. SO_2 und O_2) zu bewirken.

Den geschilderten chemischen Umwandlungen entsprechen die Eigenschaften, die die bei verschiedenen Temperaturen in der Technik aus dem natürlichen Gipsstein hergestellten Gipsmörtel aufweisen. Durch Brennen bei etwa 130—180° entsteht in der Hauptsache das Hemihydrat; es bildet den Stuckgips des Handels. Bei Anwendung höherer Temperatur, etwa über 190°, wird der Zerfall des Hemihydrates so lebhaft, daß ein fast völlig entwässertes Erzeugnis, der wasserfreie Stuckgips oder lösliche Anhydrit, sich bildet. Niedrig gebrannter Gips dieser Art reagiert so lebhaft mit Wasser, daß er beim Lagern an der Luft sich schon in kurzer Zeit in das Hemihydrat zurückverwandelt und eine Verwendung in der Praxis nicht möglich ist. Durch weitere Temperatursteigerung büßt der wasserfreie Stuckgips — wohl infolge von Strukturvergröberung — mehr und mehr an Reaktionsfähigkeit ein, bis zur völligen Reaktionsträgheit, welche bei etwa 400° bis 500° eintritt (totgebrannter Gips). Durch passende Wahl der Brenntemperatur zwischen 200° und 350° läßt sich aber ein praktisch verwendbarer löslicher Anhydrit herstellen, der besonders in Amerika vielfach gewonnen wird.

Das Temperaturgebiet für die Herstellung des Estrichgips beginnt bei etwa 700° und liegt normal zwischen 800° und 1000°. Auch der Estrichgips büßt an Reaktionsvermögen ein, wenn die Brenntemperatur hoch liegt, offenbar wiederum, weil mit steigender Temperatur eine Strukturvergröberung eintritt. Dieses Bild ändert sich aber, wenn bei sehr hoher Temperatur, d. h. bei 1200°—1400° gebrannt wird; in diesem Temperaturgebiet wird die Abspaltung von SO_3 fühlbar, und der hierdurch bedingte Gehalt an freiem CaO wirkt beschleunigend auf die Hydratation des Estrichgipses.

Der natürliche Anhydrit, der dem Estrichgips chemisch nahesteht, findet als Mörtelstoff keine unmittelbare Verwendung, weil er allzu träge mit Wasser reagiert. Man kann aber durch äußerst feine Mahlung und durch Anwendung gewisser Katalysatoren die Reaktionsfähigkeit erheblich steigern, und hierauf beruhen neuere Verfahren zur Verwertung des Anhydrits. So wird beispielsweise der als Leukolith bekannte Mörtelstoff durch feines Vermahlen von Anhydrit mit ein wenig Ätzkalk hergestellt (*D. R. P.* 312 239, HARTNER). Nach HENNICKE wird Anhydrit zunächst unter der Einwirkung von Sulfatlösungen völlig hydratisiert; das Reaktionsprodukt wird ausgelaugt und durch gelindes Brennen auf Anhydrasit (also eine Art Stuckgips) verarbeitet. Andere Möglichkeiten für die Verwertung des Anhydrits dürften sich in naher Zukunft vielleicht aus der Anwendung anderer Katalysatoren, wie Ätznatron, Chromalaun und Natriumbisulfat, ergeben (nach BUDNIKOFF).

Die Fabrikationsverfahren zur Herstellung der Gipsmörtel. Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Herstellung von Gipsmörteln immer auf einem Entwässerungsprozeß beruht; je nach der Art des Entwässerungsprozesses nimmt der Fabrikationsgang sein besonderes Aussehen an. Da für die Herstellung des Stuckgipses nur verhältnismäßig niedrige Temperaturgrade nötig sind, während der Estrichgips sich erst bei hohen Temperaturgraden bildet, so ergibt sich schon hieraus, daß die Art der Gipsbrennerei für die Herstellung dieser beiden Mörtelstoffe verschiedene Ausführungsformen verlangt.

Gewinnung des Stuckgipses. Die beiden Arbeitsgänge, aus denen sich das Fabrikationsverfahren des Stuckgipses stets zusammensetzt, sind Brennen und Feinmahlen. Die Unterschiede der verschiedenen Fabrikationsverfahren beruhen in der Verschiedenartigkeit der Lösung dieser beiden Aufgaben und ihrer Verbindung miteinander. Im ganzen ergeben sich 3 Wege, auf denen in der Praxis die Gewinnung des Stuckgipses erfolgt:

1. Der Gipsstein wird zunächst gemahlen und dann erst dem Entwässerungsprozeß unterworfen.

2. Der Gipsstein wird zunächst nur gröblich zerkleinert, dann gebrannt und hierauf fein gemahlen.

3. Der Gipsstein wird zunächst vorgebrannt, dann gemahlen und nunmehr erst fertiggebrannt

Von diesen 3 Arbeitsverfahren kommt das letztgenannte heute kaum noch zur Anwendung, weswegen auch im folgenden nicht näher auf diese Art der Fabrikation eingegangen werden soll. Am verbreitetsten ist der erste Weg, bei welchem erst der fertig gemahlene Gips dem Brennprozeß unterworfen wird. Dieses Verfahren setzt voraus, daß ein recht reines und nicht zu hartes Rohgestein zur Verfügung steht, welches bei der Zerkleinerung keine Schwierigkeiten bereitet. In solchen Fällen, wo das Gestein Einschlüsse aus harten Beimengungen enthält, oder in Fällen, wo es sehr zum Schmieren neigt, ist das Verfahren 2 am Platze, bei welchem das Brennen vor dem Feinmahlen stattfindet; durch das Brennen wird eine Auflockerung des Gefüges herbeigeführt, die sich bei dem nachfolgenden Feinmahlprozeß vorteilhaft geltend macht.

Die Maschinen, die für den Mahlprozeß benutzt werden, sind sehr mannigfacher Natur, und ihre Auswahl muß einesteils die Mahlbarkeit des Gipssteines berücksichtigen, andernteils mit den Besonderheiten des Fabrikationsprozesses — Zerkleinerung rohen Gipssteines oder bereits gebrannten Materials — in Einklang gebracht werden.

Wohl in allen älteren Anlagen beginnt die Zerkleinerung mit dem Steinbrecher (Bd. I, 764, Abb. 247); in neueren Anlagen trifft man heute bereits vielfach als Vorzerkleinerungsmaschine auch den Hammerbrecher, der sich besonders in der Zementindustrie großer Beliebtheit erfreut; eine Beschreibung findet sich bei den Zementmaschinen (S. 683).

Das den Brecher verlassende körnige Gut kann auf verschiedenen Maschinen weiter zerkleinert werden, von denen neben der älteren Glockenmühle heute die Walzwerke die wichtigsten sind. Die Glockenmühle ist nur für nicht schmierende, ziemlich harte Gesteine geeignet. Weniger hartes Gestein, besonders wenn es zum Schmieren neigt, zerkleinert man zweckmäßiger mittels eines Walzwerkes (Bd. I, 765, Abb. 249). Die Walzwerke werden entweder mit glatten Walzen oder mit Rippen- oder Stachelwalzen gebaut. Walzwerke mit glatten Walzen kommen nur für ganz weiche Materialien in Frage, während man für härtere Stoffe Rippen- oder Stachelwalzen anwendet.

Wie für die Vorzerkleinerung, so können auch für das Feinmahlen wiederum verschiedene Maschinen benutzt werden. In Frage kommen neben Mahlmaschinen, wie sie in der Zementindustrie gebraucht werden (s. S. 682—686), hauptsächlich Mahlgänge, Desintegratoren, Schlagkreuz-, Schlagstift- und Schlagnasenmühlen. Die Mahlgänge gelten heute als veraltet. Die 4 übrigen Maschinen gehören zur Gruppe der Schleudermühlen, und ihre Wirkung beruht darauf, daß durch die Schlagwirkung schnell umgehender Maschinenteile die notwendige Zerkleinerung herbeigeführt wird (s. Zerkleinerung). Wegen ihrer zunehmenden Bedeutung für die Gipsindustrie soll die Schlagnasenmühle besondere Erwähnung finden.

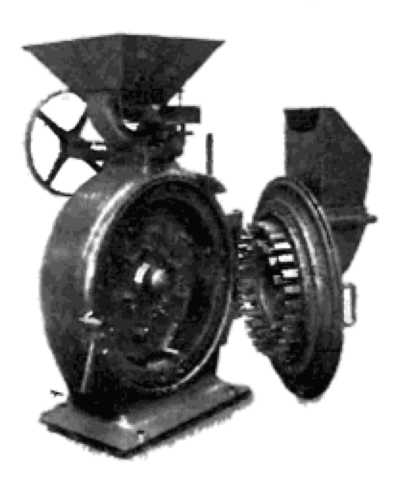


Abb. 275. Schlagnasenmühle. FRIEDR KRUPP GRUSONWERK A. G., Magdeburg.

Wie man aus Abb. 275 erkennt, besteht die Schlagvorrichtung aus einer Scheibe mit angenieteten Schlagnasen, die gegen konzentrisch angeordnete Knaggenringe arbeiten; das gefeinte Gut verlaßt die Maschine durch einen am Umfang angeordneten Siebring. Die Maschine eignet sich besonders zum Fertigmahlen des bereits weitgehend vorzerkleinerten und entwasserten Stuckgipses.

Die Einrichtungen, die zum Brennen des Stuckgipses dienen, sind sehr verschieden, je nachdem ob es sich darum handelt, bereits fein gemahlenen Gips zu entwässern oder ob grobes Gipsgestein, wie es aus dem Bruch kommt oder wie es die ersten Vorzerkleinerungsmaschinen verläßt, zu entwässern ist.

Für das Entwässern des gemahlenen Gipsgesteins benutzt man die sog. Gipskocher.

Es sind dies, wie Abb. 276 zeigt, Apparate, die aus einem zylindrischen Gefäß, dem Kessel, bestehen, das mit einem Rührwerk versehen ist und von außen her beheizt wird. Die Abbildung laßt den Kessel *K*, das Rührwerk *D* und die Heizkanäle *S* erkennen, durch welche die auf dem Brennrost *R* erzeugten Flammgase, nachdem sie den Boden des Kessels bestrichen haben, in den Mantelraum *M* abziehen. Der Kessel wird durch das Zuleitungsrohr *Z* beschickt, und die bei der Entwässerung sich bildenden Wasserdampfmengen entweichen durch die Haube *H* in den Abzugschornstein, von wo sie einer Staubkammer zugeführt werden, in der sich der mitgerissene Gipsstaub absetzt. Nach Beendigung des Brennens, die man daran erkennt, daß das Thermometer bei *T* etwa 170°—180° zeigt, der Gips einen bläulichen Farbton annimmt und kein Wasserdampf mehr entweicht, wird das fertig gebrannte Gut durch die mittels *A* verschließbare Rutsche in den Kühlraum *L* abgelassen, wo es sich von selbst abkühlt, während der Kessel erneut beschickt wird. Wenn

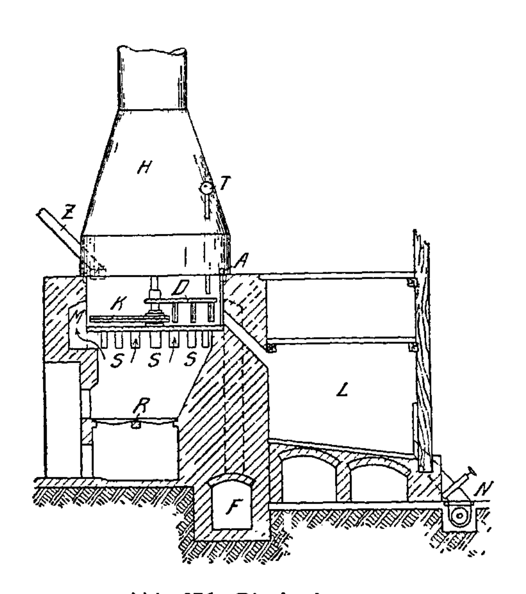
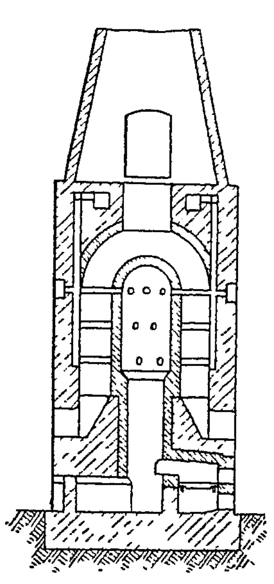



Abb. 276. Gipskocher.


Abb. 277. Schachtofen von ECKARDT & HOTOP, Köln-Berlin.

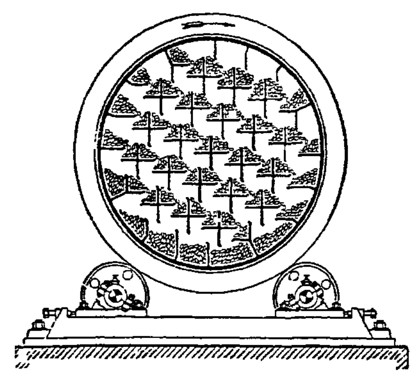
die zweite Charge in den Kühlraum gelangt, ist die erste Charge hinreichend erkaltet, um durch eine geeignete Abzugsvorrichtung *N*, etwa eine Transportschnecke, den Sammelsilos zugeführt zu werden. Der Wärmebedarf eines solchen Gipskochers ist nicht ganz unbeträchtlich; man rechnet auf 100 *kg* fertigen Stuckgips etwa 8 *kg* Steinkohle oder 14 *kg* Braunkohle.

Beim FREDERKING-Kochkessel (s. Bd. I, 18, Abb. 31) hat man die direkte Befeuerung des Gipskochers durch eine indirekte Beheizung ersetzt, in dem man hoch überhitztes Wasser in starken eisernen Röhren kreisen läßt, welche in den Boden und in die Wände des Kessels eingegossen sind. OPITZ und KAISER haben die Aufgabe in etwas anderer Weise gelöst, indem sie statt der in die Kesselwände eingebauten Rohrleitung eine in 3 Gruppen im Innern des Kessels freihängende Rohrleitung benutzen. Die Betriebsweise der Gipskocher mit überhitztem Wasser als Heizmittel bietet den Vorteil, daß die Wärmeverteilung sehr bequem ist, und daß ein Überbrennen des Gipses mit Sicherheit vermieden wird.

In jenen Fällen, in denen der Gipsstein schon vor der Zerkleinerung gebrannt werden soll, kann man den Gipskocher natürlich nicht benutzen. Zur Anwendung gelangen Öfen verschiedener Konstruktion, von denen ein Schachtofen, wie er von der Firma ECKARDT & HOTOP, Köln, ausgeführt wird, in Abb. 277 dargestellt ist.

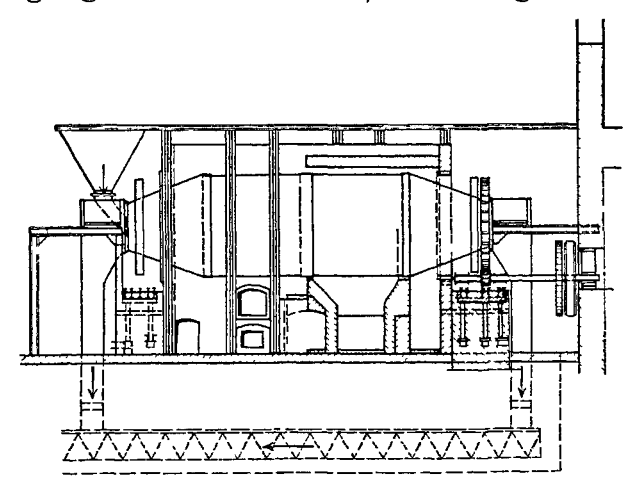
In einem gemauerten Schacht ist ein hoher Schamottekörper eingebaut, in den die Flammgase zunächst eintreten und von welchem aus sie mittels einer Röhre in den eigentlichen Brennraum geleitet werden. Der Gipsstein wird von oben in den Schacht eingegeben, nach dem Brennen unten seitlich abgezogen. Der Ofen kann zum Garbrennen des Gipses dienen, wird aber oft nur zum Vorbrennen benutzt; im letzteren Falle wird das Gut nach geschehener Mahlung im Gipskocher fertiggebrannt.

Neben solchen und ähnlichen Schachtöfen sind für das Brennen des Stuckgipses auch Kombinationen im Gebrauch, bei denen die Entwässerung in einer Drehtrommel erfolgt. Das gröblich zerkleinerte, etwa auf Haselnußgröße vorgebrochene Gestein durchwandert hierbei eine Brenntrommel, in welcher es nach dem Gleichstromprinzip gar gebrannt wird. Die Anwendung des Gleichstroms ist notwendig, damit nur der rohe Gipsstein mit den heißen Flammgasen in Berührung kommt und ihnen schnell ihren Hauptwärmeinhalt entzieht, so daß auf diese Weise eine Überhitzung des Gipses vermieden wird. Die Beheizungsweise ist recht verschieden. Während bei dem System CUMMER die Flammgase die Trommel erst von außen umspülen und dann erst durch das Innere der Trommel geführt werden, kennen andere Ausführungen nur die Innenbeheizung, wie sie in ganz ähnlicher Weise — wenn auch dort im Gegenstrom — bei der Zementbrennerei (S. 692 ff.) zur Anwendung gelangt. Bei der Ausführung der BÜTTNER-WERKE A. G., Uerdingen am Rhein, wird besonderer Wert auf eine recht innige Berührung der Flammgase mit dem Brenngut gelegt und diese durch Einbau eines Rieselsystems nach GERLACH (Abb. 278) erreicht.


Abb. 278. Schematische Darstellung des Rieselvorganges beim BÜTTNER-Trommeltrockner.

Durch Kombination der verschiedenen Verfahren zum Mahlen und Brennen von Gips entstehen die Betriebsstätten der Praxis, in welchen man eine große Vielseitigkeit der Einrichtungen findet. Im großen und ganzen ist aber das Fabrikat, das auf so mannigfachen Arbeitswegen gewonnen werden kann, immer das gleiche: der gewöhnliche Stuckgips des Handels, wie er für gröbere Gipsarbeiten überall und in mannigfachster Form Verwendung findet.

Wenn es sich aber darum handelt, besonders feine Gipssorten herzustellen, wie sie im Handel als Modellgips und Alabastergips bekannt sind, muß auch auf den Fabrikationsgang besonders große Sorgfalt verwandt werden. Die feineren Gipssorten werden aus besten Rohmaterialien in der Regel in der Weise hergestellt, daß das Material nach gröblicher Zerkleinerung zunächst gebrannt und dann erst gemahlen wird. Das Brennen kann wie beim Putzgips im Schachtofen geschehen; vielfach, und besonders in älteren Anlagen, findet man auch Muffel- und Backöfen, welch letztere in ähnlicher Weise wie in der Brotbäckerei zunächst beheizt und dann mit dem zu brennenden Gut beschickt werden. Besonders geeignet für das Brennen von bestem Modellgips ist der Trommelofen von G. POLYSIUS, Dessau (Henpo-Drehofen).


Abb. 279. Trommelofen von G. POLYSIUS, Dessau.

Die in Abb. 279 im Schnitt dargestellte Brenntrommel wird mit Rohgips, der auf etwa 10 *mm* vorgebrochen ist, gefüllt und von außen beheizt. Durch die Drehung der mit spiralförmigen Schaufeln versehenen Trommel wird der Gips durchgerührt und stets nach der Mitte des Ofens befördert. Nach Beendigung der Entwässerung (etwa 1 h) läßt man die Trommel im entgegengesetzten

Drehsinne laufen, wodurch die Austragung des gebrannten Gutes an den beiden Enden der Trommel bewirkt wird.

Das sorgfältig gebrannte Gestein muß für die Herstellung von Modellgips recht fein gemahlen werden; hierzu dienen außer den früher aufgezählten Maschinen auch Kollergänge und Feinmahlapparate, wie sie in der Zementindustrie für hartes Gut gebräuchlich sind.

Gewinnung des Estrichgipses. Die Fabrikation des Estrichgipses verlangt die Anwendung hoher Heizgrade beim Brennen, und daher lehnen sich die Einrichtungen, die für die Herstellung dieses Mörtelstoffes dienen, an jene Brennapparate an, die später genauer beim Brennen des Kalkes und der hydraulischen Mörtelstoffe abgehandelt werden. Ihnen allen gemeinsam ist die Benutzung eines Schachtofens, durch den der zu brennende Rohgips von oben nach unten hindurchwandert. Die älteste Form derartiger Estrichgipsöfen ist der Harzer Schachtofen, ein einfacher gemauerter Schacht, in den von oben abwechselnd vorgebrochener Gipsstein und Koks schichtweise eingeschüttet werden, während an der Sohle des Ofens der fertig gebrannte Estrichgips abgezogen wird. Das Eintreten von Reduktionserscheinungen (Bildung von CaS), das sich beim Harzer Ofen oft bemerkbar macht, ist leichter bei Öfen mit seitlicher Rostfeuerung zu vermeiden. Ein Ofen dieser Art ist der Schachtofen von MEYER, wie ihn Abb. 280 im Querschnitt zeigt.

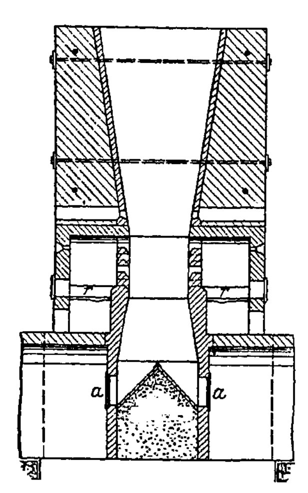


Abb. 280. Schachtofen von ALBR. MEYER, Walkenried.

Der Ofen besteht aus einem sich nach unten verengenden hohen Schacht, welcher von 2 seitlichen Doppelrosten aus befeuert wird, so daß das zu brennende Gut nur mit den heißen Flammgasen, nicht aber mit dem Brennmaterial selbst in Berührung kommt. Bei richtiger Leitung des Feuers auf dem Rost läßt sich die vollständige Verbrennung des Brennmaterials sicherstellen und das Auftreten reduzierender Gase vermeiden. Das Abziehen des gebrannten Materials erfolgt durch die Abzugstüren *a* etwa alle 4h.

Der MEYERsche Ofen hat in neuerer Zeit eine ziemliche Verbreitung gefunden; er kann indessen auch durch Schachtöfen anderer Konstruktion, z. B. durch den schon beim Stuckgips erwähnten Ofen von ECKARDT & HOTOP oder durch den Rüdersdorfer Kalkofen (s. u.) ersetzt werden, der, wie beim Kalkbrennen näher zu beschreiben sein wird, entweder mit einer Rostfeuerung oder auch mit Gasfeuerung befeuert werden kann.

Der Mahlprozeß des Estrichgipses ist von dem des Stuckgipses nicht wesentlich verschieden, weswegen zum Mahlen vielfach die gleichen Maschinen benutzt werden. Da der Estrichgips gar nicht zum Schmieren neigt, so können auch andere Maschinen, wie Kugelmühlen, Rohrmühlen, Pendelmühlen u. dgl. (s. Zement; S. 684ff.), Verwendung finden.

Eine Abart des Estrichgipses ist der Marmorzement, welcher dadurch entsteht, daß mit Alaunlösung getränkter Stuckgips wie Estrichgips gebrannt und aufbereitet wird. Die fabrikmäßigen Einrichtungen für die Herstellung dieses Bindemittels sind die gleichen, wie wir sie soeben für die Herstellung des Estrichgipses beschrieben haben.

Eigenschaften und Verwendung der Gipsmörtel. Wie die Gipsmörtel durch Austreibung des Krystallwassers aus dem natürlichen Gipsstein entstehen, so beruht umgekehrt das Erhärten der Gipsmörtel auf der Bindung des Anmachewassers und der Rückverwandlung des entwässerten Gipses in das Dihydrat. Dies gilt sowohl für den Stuckgips als auch für den Estrichgips; wenn beide Mörtelstoffe trotzdem in ihrem Erhärtungsbild ein recht verschiedenes Aussehen zeigen, so hat dies seine Ursache darin, daß beide Mörtelstoffe infolge der Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen. Während der Estrichgips (und in noch höherem Maße der totgebrannte Gips und

der Anhydrit) in Wasser nur sehr schwer löslich ist, besitzt der Stuckgips eine bei weitem größere Löslichkeit. Da die Löslichkeit für die Hydrationsgeschwindigkeit maßgebend ist, so bindet unter gewöhnlichen Verhältnissen der Stuckgips rasch, während der Estrichgips ein ausgesprochener Langsambinder ist. Die Erhärtungszeit des Stuckgipses beträgt 10–20′, während der Estrichgips zum vollen Abbinden eines Zeitraums von 24^h und mehr bedarf. Das außerordentlich schnelle Abbinden des Stuckgipses ist für manche Zwecke unerwünscht; indessen kann man die Abbindezeit des Stuckgipses durch eine große Reihe von Zusätzen, die man dem Anmachewasser beigibt, erheblich verzögern. In der Praxis benutzt man zumeist Leimwasser mit einem Gehalt von 2–5%, um die Verzögerung des Abbindens, wo sie notwendig ist, herbeizuführen. Auch Zusätze von Borax, Alaun oder Alkohol dienen vielfach dem gleichen Zweck.

Die Verwendung der Gipsmörtel ist außerordentlich vielseitig. Der Stuckgips dient zur Herstellung von Gipsgüssen, Gipsdielen, Stuckarbeiten, zur Anfertigung von Kunstmarmor (s. Bd. VII, 85), von Putzarbeiten und als gewöhnlicher Mauermörtel; der Estrichgips hat, wie schon sein Name zeigt, sein Hauptverwendungsgebiet in der Herstellung von Gipsfußböden. Daneben dient er als Mörtelstoff für die Bereitung des Gipsbetons und zur Herstellung besserer Kunstmarmorarten (meist als Marmorzement).

Der erhärtete Gipsmörtel, mag es sich nun um Stuckgips oder um Estrichgips handeln, besitzt ein stumpfes, dem Auge nicht gerade wohlgefälliges Aussehen, und wo es darauf ankommt, künstlerische Wirkungen zu erzielen, gelangen daher Verfahren zur Anwendung, welche eine nachträgliche Veredelung des abgebundenen Gipses herbeiführen. Diese Verfahren beruhen teilweise auf der Verwendung von Zusätzen zum Anmachewasser, teilweise auf einer nachträglichen Behandlung des abgebundenen Gipses mit Imprägnierungsmitteln der verschiedensten Art. Alle diese Verfahren haben eine Bedeutung aber nur für die Herstellung von Kunststeinen und Kunststeinmassen aus Stucksgips oder Estrichgips, und die Einzelheiten ihrer Anwendung sind unter Kunststeine (Bd. VII, 83) einzusehen, wie denn überhaupt die Gipsmörtel ihr Hauptverwendungsgebiet in der Kunststeinindustrie haben, aus welchem Grunde sie bei der Besprechung der Kunststeine ausführlicher behandelt sind.

Soweit die Gipsmörtel als gewöhnliche Mauermörtel Verwendung finden, ist ihr Gebrauch in Deutschland beschränkt, da hier zahlreiche andere Mörtelstoffe zur Verfügung stehen, die für den besonderen Verwendungszweck meist den Vorzug verdienen. In Gegenden aber, wo es an Kalkstein fehlt, hat der Gips auch als gewöhnlicher Baumörtel eine hohe Bedeutung, so besonders im nördlichen Frankreich und in der Umgegend von Paris.

Untersuchung. Für die Prüfung der Gipsmörtel bestehen in den verschiedenen Ländern Normenvorschriften, welche Mindestwerte für die wichtigsten Eigenschaften vorschreiben; aus ihnen sei folgendes mitgeteilt:

Die Mahlfeinheit ermittelt man durch Absieben des Gipsmörtels auf einem Sieb mit 900 Maschen/cm^2; die Rückstände, die auf diesem Sieb zurückbleiben, betragen für feinen Stuckgips bis zu 10%, für den gröber gemahlenen Estrichgips 20–30%. Indessen sind hierin nur Grenzzahlen zu erblicken; die besseren Gipssorten, namentlich Modell- und Formgips, werden wesentlich feiner gemahlen.

Den Wasserbedarf der Gipsmörtel ermittelt man durch langsames Einstreuen des Gipsmehls in 100 cm^3 Wasser, welche sich in einem Becherglas von 70 *mm* Durchmesser befinden. Das Einstreuen wird so lange fortgesetzt, bis der Gips nicht mehr untersinkt und eine dünne Gipsschicht einige Sekunden lang sichtbar bleibt. Die durch die Gewichtszunahme festzustellende Gipsmenge ist die Einstreumenge. Die Erfahrung lehrt, daß die Einstreumenge bei Stuckgips etwa 120–160 *g*, bei Estrichgips etwa 270–360 *g* beträgt. Demgemäß braucht ein Gipsmörtel in Normalkonsistenz bei Verwendung von Stuckgips im Mittel etwa 65%, bei Verwendung von Estrichgips im Mittel etwa 33% Wasser.

Bei der Ermittlung der Abbindezeit unterscheidet man beim Stuckgips zwischen Gießzeit und Streichzeit. Unter Gießzeit versteht man den Zeitraum, der vom Beginn des Einstreuens bis zu dem Augenblick verfließt, wo der Mörtel nicht mehr gießfähig ist, während Streichzeit derjenige Zeitraum ist, der vom Beginn des Einstreuens bis zu dem Augenblick reicht, wo der Gips seine Streichfähigkeit verliert. Erwähnt sei, daß die Streichzeit mit 15–20′ gewöhnlich den 2–8fachen Betrag der Gießzeit hat. Das Ende des Bindens, das nach 20–30′ eintritt, ermittelt man mit der VICAT-Nadel nach einer Methode, die bei der Prüfung des Portlandzements näher beschrieben

werden wird. Die Bindezeit des Estrichgipses ist ungleich länger; sie beträgt etwa 15–25h, gelegentlich aber bis zu 50h.

Der Stuckgips erwärmt sich beim Abbinden. Die Bindungswärme wird durch Einsenken eines Thermometers in den Normalgipsmörtel ermittelt. Sie erreicht meist nach 15—25' ihren Höhepunkt mit einer Temperaturerhöhung von 20°. Der Grad der Temperaturerhöhung bietet ein gutes Kennzeichen für die Güte des Gipses.

Manche Gipsmörtel zeigen bei schlechter Aufbereitung die Eigenschaft des Treibens, d. h. einer nach dem Abbinden eintretenden Dehnung, welche mit einem Zerfallen oder zum mindestens mit einem Mürbewerden der Formstücke einhergeht. Zur Prüfung auf Treiben fertigt man Preßkuchen an (s. Prüfung des Portlandzements), welche man 24h in feuchter Luft lagert und dann einige Stunden lang in feuchter Luft von 60–70° oder in warmem Gipswasser von 30–40° beobachtet. Die Kuchen müssen hierbei hart und rissefrei bleiben. Gipsmörtel zeigen auch im höheren Alter niemals Schwindungserscheinungen, was bautechnisch von besonderer Wichtigkeit ist.

Die Festigkeit des Gipsmörtels ermittelt man an Zugfestigkeitsproben, wie sie bei Prüfung des Portlandzements näher beschrieben werden sollen. Die Proben werden hergestellt, indem man die 4fache Einstreumenge – in der Regel also 480–640 *g* Gips – in 400 cm^3 Wasser einstreut und das gut durchgearbeitete Gemisch in die Form eingießt und ohne Anwendung von Druck glättet. Guter Stuckgips erlangt nach 7tägiger Erhärtungsdauer eine Zugfestigkeit von 20 kg/cm^2, während die Zugfestigkeit des Estrichgipses nach 28 Tagen auf 30 und mehr kg/cm^2 ansteigt.

In ähnlicher Weise wie die Zugfestigkeit wird die Druckfestigkeit an Würfeln von 50 cm^2 Grundfläche ermittelt. Nach 7tägiger Erhärtung findet man bei Stuckgips eine Festigkeit von etwa 60–80 kg/cm^2, bei Estrichgips nach 28 Tagen eine solche von etwa 180 kg/cm^2, gelegentlich aber auch wesentlich höhere Werte, welche bis zu 300 kg/cm^2 ansteigen.

3. *Kalkmörtel.*

Außer den bereits behandelten Mörtelstoffen, Lehm und Gips, sind fast alle Mörtelstoffe, die wir kennen, Kalkmörtel im weiteren Sinne des Wortes; denn sie alle enthalten als Hauptbestandteile Kalk, Calciumoxyd, CaO. Demgegenüber soll hier der Begriff Kalkmörtel enger gefaßt werden und sich nur auf gewöhnlichen Luftkalkmörtel (Weißkalk und Graukalk) beziehen, während alle Wassermörtel, also auch solche, die ganz überwiegend aus Kalk bestehen, dem Kalkmörtel in diesem Sinne nicht zuzurechnen sind. Die Verwendung der natürlichen Kalkgesteine zur Herstellung von Luftmörteln beruht auf der bekannten Tatsache, daß sich die Carbonate des Calciums und Magnesiums beim Erhitzen zersetzen, daß sich die Oxyde mit Wasser zu den Hydroxyden vereinigen und daß die Hydroxyde sich unter Aufnahme von Kohlendioxyd in die Carbonate zurückverwandeln, wobei die Masse unter den Verhältnissen, die im Mörtel obwalten, steinartig erhärtet. Je nach dem Magnesiagehalt unterscheiden wir Weißkalkmörtel und Graukalkmörtel.

Rohstoffe. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Weißkalkmörtel bilden die natürlichen Kalksteine, wie sie uns in zahlreichen geologischen Formationen in einer überaus großen Mannigfaltigkeit entgegentreten. Ganz reines Calciumcarbonat findet sich verhältnismäßig selten; wir kennen es als isländischen Doppelspat und in einigen sehr reinen Marmorarten. Die meisten natürlichen Vorkommen des Calciumcarbonats enthalten neben etwas Magnesiumcarbonat (von den Dolomiten ist hier nicht die Rede!) in mehr oder minder großen Mengen Aluminiumsilicat und Eisensilicat, zuweilen auch freie Kieselsäure, also die Bestandteile des Tones. Kalksteine, welche einen über wenige Prozente hinausgehenden Tongehalt haben, bezeichnet man als Mergel, wobei man je nach der Höhe des Tongehalts zwischen Kalkmergeln, eigentlichen Mergeln und Tonmergeln unterscheidet. Wenn auch scharfe Grenzlinien zwischen diesen verschiedenen Mergelarten nicht gezogen werden können, so kann man für die ganze Reihe der Mischungen aus Calciumcarbonat und Ton doch etwa folgende Einteilung nach dem Gehalt an Calciumcarbonat aufstellen:

Hochprozentiger Kalkstein	98–100%	$CaCO_3$	Tonmergel	10–40%	$CaCO_3$
Mergeliger Kalkstein	90– 98%	„	Mergeliger Ton	2–10%	„
Kalkmergel	75– 90%	„	Ton	0– 2%	„
Mergel	40– 75%	„			

Da der Branntkalk (gebrannter Kalk) nicht mehr als 10% Silicatbildner enthalten soll, so kommen für die Herstellung von Luftmörteln nur die hochprozentigen Kalksteine und die kalkreichen Vorkommen der mergeligen Kalksteine in Frage.

Alle übrigen im Kalkgehalt tiefer stehenden Vorkommen sind für die Bereitung des Luftkalks nicht geeignet, bilden aber das Hauptrohmaterial für die Gewinnung der Wassermörtel (der hydraulischen Bindemittel).

Das Kalkbrennen. Die thermische Zersetzung des Calciumcarbonates ist ein Schulbeispiel für einen reversiblen Dissoziationsvorgang. Der Dissoziationsdruck (s. Bd. **III**, 38) ist bei 900⁰ 700 *mm Hg* und wird bei 908⁰ gleich dem Atmosphärendruck. Diese Temperatur hat für die praktische Kalkbrennerei die Bedeutung, daß sie die Mindesttemperatur darstellt, bei welcher das Brennen vorgenommen werden muß, sofern man nicht bei niederen Temperaturen durch das Überleiten eines indifferenten Gasstromes über das Brenngut für die Fortführung der sich dem Dissoziationsdruck entsprechend entwickelnden Kohlendioxydmengen Sorge trägt. In der Praxis arbeitet man indessen, um einen schnellen Fortgang des Brennens zu sichern, bei noch etwas höherer Temperatur, und man kann annehmen, daß zum schnellen Garbrennen des Kalkes eine Brenntemperatur von etwa 1000—1100⁰ erforderlich ist, wobei sich diese Temperaturangabe auf die Wärmegrade bezieht, die das zu brennende Gut annimmt, was nicht ausschließt, daß die Flammgase auch wesentlich höhere Temperaturen haben.

Die Dissoziation des Calciumcarbonats ist ein endothermer Vorgang, u. zw. sind nach THOMSON für die Dissoziation eines Mols $CaCO_3$ 42 520 *Cal.* zuzuführen, so daß sich die Zersetzung durch folgende thermochemische Gleichung darstellen läßt: $CaCO_3 + 42\,520\ Cal. = CaO + CO_2$. Hieraus ergibt sich für das Brennen von 100 *kg* Branntkalk die theoretische Mindestwärme von 75 900 *W. E.*, was einem Brennmaterialbedarf von etwa 11 *kg* einer hochwertigen Kohle mit einem Heizwert von 7000 *W. E.* entsprechen würde. Der praktische Wärmebedarf ist aber wegen der unvermeidlichen Verluste bedeutend größer; er beläuft sich auf etwa 16—18 *kg* einer Kohle von 7000 *W. E.* für 100 *kg* Branntkalk.

Das Kalkbrennen erfolgt fast ausschließlich in Schacht- und Ringöfen; versuchsweise hat man die Kalkbrennerei auch im Tunnelofen und im Drehofen vorgenommen; doch hat diese Arbeitsweise keine größere Verbreitung gefunden; auch Bemühungen, die elektrische Energie für das Brennen von Kalk nutzbar zu machen, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Auf die Betriebsweise des Ringofens soll hier nicht eingegangen werden, weil der Ringofen sein Hauptverwendungsgebiet in der Grob- und Feinkeramik hat (s. Tonwaren) und weil sich der Betrieb des Kalkringofens so eng an den Betrieb keramischer Ringöfen anschließt, daß an dieser Stelle der Hinweis auf die Ziegelbrennerei genügt.

Die Schachtöfen, die zum Kalkbrennen dienen, werden eingeteilt in Öfen mit kurzer Flamme (Öfen mit Misch- oder Innenfeuerung) und in Öfen mit langer Flamme (Öfen mit Außenfeuerung).

Die älteste Form des Ofens mit Mischfeuerung ist der Trichterofen, der aus einem einfachen gemauerten, nach unten sich verjüngenden, trichter- oder auch eiförmigen Schacht besteht, in welchen abwechselnd Kalkstein und Brennmaterial eingetragen werden. Der Ofen wurde ursprünglich diskontinuierlich betrieben und erforderte bei dieser Betriebsweise bis zu 40% Brennmaterial; aber auch der Übergang zum kontinuierlichen Betrieb hat nicht verhindern können, daß der Trichterofen allmählich verschwindet und modernen Öfen Platz macht.

Der Typus des modernen Ofens mit Mischfeuerung ist der Schachtofen, besonders der automatische Schachtofen. Der alte nicht automatische Schachtofen (Belgische Schachtofen) besteht aus einem 8—16 *m* hohen Schacht, der nahezu zylindrisch, aber in etwa einem Viertel seiner Höhe etwas auseinandergezogen und an seiner Sohle mit seitlichen Austragöffnungen versehen ist. Er wird abwechselnd mit grobem Kalkstein und Brechkoks von der Gicht her beschickt; das gebrannte Gut wird unten periodisch abgezogen; der Brennstoffverbrauch beträgt etwa 17% Koks, auf gebranntes Gut bezogen.

Eine wesentliche Verbesserung erfuhr der Kalkschachtofen durch die Übernahme des automatischen Betriebes aus der Zementindustrie. Der automatische Betrieb verwandelt den Brennofen in eine Brennmaschine; er gliedert sich in die

automatische Beschickung und die automatische Entleerung. Für die Beschickung dienen verschiedene Apparate, von denen rotierende Teller oder Trichter, welche das Mischgut aus Kalkstein und Brennstoff möglichst gleichmäßig über den Ofenquerschnitt verteilen, die wichtigsten sind. Die automatische Entleerung wird durch bewegliche Roste bewirkt, die als Drehroste, Schieberoste oder Walzenroste konstruiert werden. Diese Entleerungsapparate liefern in den aus der Zementindustrie übernommenen Ausbildungsformen ein gebrochenes, kleinstückiges Gut, das als solches nicht in den Handel kommt, sondern auf Sackkalk (s. u.) vermahlen wird. Das Verlangen der Verbraucher nach großstückigem Branntkalk hat zu Konstruktionen von Austragungsvorrichtungen geführt (C. v. GRUEBER, Berlin; G. POLYSIUS, Dessau, u. a.), welche die Gewinnung von Stückkalk neben sehr wenig Bruch gestatten. Die Gesamtanordnung eines automatischen Stückkalkofens in der Ausführungsform der Firma C. v. GRUEBER ist in Abb. 281 im Schnitt (mit CO_2-Gewinnung) gezeigt. Abb. 282 stellt die Gesamtansicht eines Groß-Leistungs-Kalkofens für 100—150 $t/24^h$ (1 Mann Bedienung) von BERTHOLD BLOCK, Berlin-Charlottenburg, dar. Der automatische Kalkschachtofen erreicht eine Leistung von 100—150 t in 24^h bei einem Koksverbrauch von 13,5—17%.

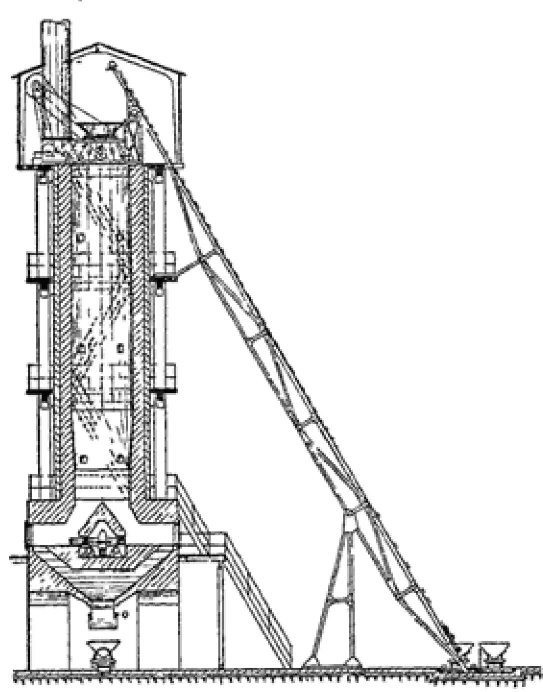


Abb. 281. Automatischer Kalkschachtofen, CURT V. GRUEBER, Berlin.



Abb. 282. Groß-Leistungs-Kalkofen von BERTHOLD BLOCK, Berlin-Charlottenburg.

Ein typischer Vertreter eines Kalkofens „mit langer Flamme", also eines Ofens, der von außen her befeuert wird, ist der Rüdersdorfer Ofen, wie ihn Abb. 283 zeigt.

In den Abbildungen bedeutet *a* das feuerfeste Futter, *b* den äußeren Ofenmantel, *c* die Feuerungen, welche an 3 Stellen in gleichen Abständen in das Ofenmauerwerk eingebaut sind, *d* die Kanale für die Luftzuführung, *e* den Aschenabfall, *f* die äußere Umfassungsmauer, *g* die gewölbte Kalkscheune zur Aufnahme des gebrannten Kalkes, *h* den Sammelraum für die Asche, *i* die Zieh-öffnungen für den Kalk, *k* einen Schlot, durch den die heiße Luft während des Ziehens des Ofens in den außeren Raum *l* entweicht.

Der Rüdersdorfer Ofen kann mit den verschiedensten festen Brennstoffen befeuert werden; er wird in manchen Gegenden in etwas abweichenden Ausführungsformen gebaut, von denen der Belgische Schachtofen und der FAHNEHJELM-

Ofen genannt sein mögen. Durch Vermehrung der Feuerungen, durch Wahl eines elliptischen Querschnittes oder durch Einbau eines zentralen Verteilungszylinders versucht man bei diesen Konstruktionen eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Flammgase über den Ofenquerschnitt zu erreichen. Die Leistungsfähigkeit eines größeren Ofens geht bis zu 15 *t* Branntkalk in 24^h, der Brennstoffverbrauch kann mit etwa 22% Steinkohle, gerechnet auf den gebrannten Kalk, angenommen werden. Bei entsprechender Ausbildung der Feuerstellen läßt sich der Rüdersdorfer Ofen mit gutem Vorteil auch für Kohlenstaub-, Gas- und Ölfeuerung einrichten. Es scheint, als wenn der Betrieb der Kalköfen mit Gasfeuerung mehr und mehr an Interesse gewinnt, u. zw. nicht nur, weil überhaupt Bestrebungen zu möglichst allgemeiner Brennstoffvergasung im Gange sind, sondern auch, weil bei Anwendung der Gasfeuerung wegen des völligen Fehlens der Brennstoffasche ein besonders reiner Branntkalk gewonnen wird.

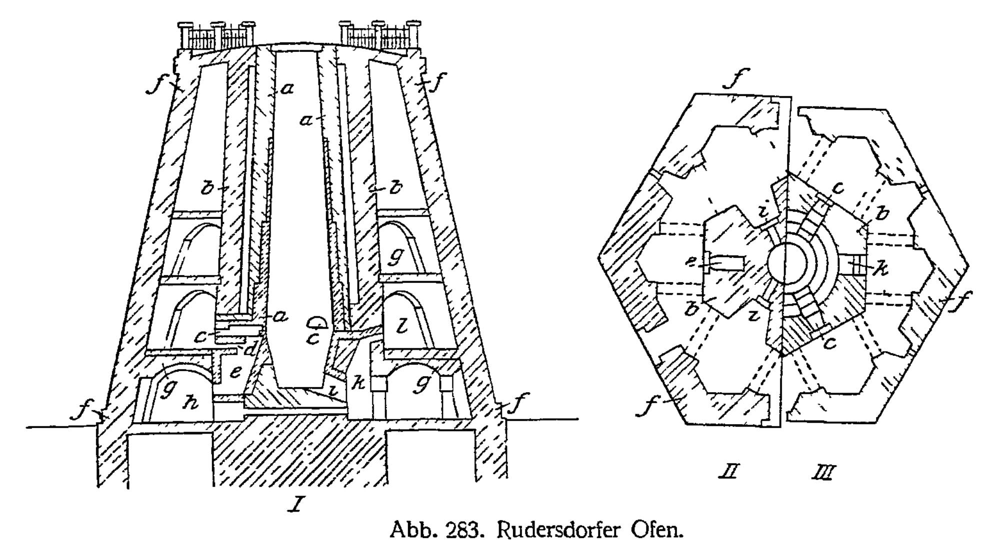


Abb. 283. Rudersdorfer Ofen.
I Senkrechter Schnitt durch die Achse des Ofens; *II* Schnitt durch die Zuglocher; *III* Schnitt durch die Feuerungen.

Beim Brennen des Weißkalks ist das Hauptaugenmerk auf die Einhaltung der richtigen Brenntemperatur zu lenken. Bei zu schwachem Brande bleibt die Entsäuerung des Calciumcarbonats unvollständig, bei zu scharfem Feuer kann ein Überbrennen des Kalkes eintreten, wodurch die Löschfähigkeit des Kalkes beeinträchtigt wird.

Für die meisten Verwendungszwecke wird der Branntkalk in Stückform, wie er den Ofen verläßt, geliefert; in neuerer Zeit ist es aber auch vielfach üblich geworden, gemahlenen Kalk in den Handel zu bringen, so daß manche Kalkwerke an ihre Ofenanlage entsprechende Mahleinrichtungen angeschlossen haben. Für die Feinmahlung des Kalkes benutzt man zuweilen Desintegratoren, wie sie bereits bei der Besprechung der Gipsmüllerei beschrieben wurden; verbreiteter sind jedoch für diesen Zweck Kugelmühlen, namentlich in Verbindung mit Windsichtern. Die Einrichtung einer solchen Apparatur wird bei der Behandlung des Portlandzements näher besprochen werden

Bereitung des Kalkmörtels. Um den Branntkalk für die Mörtelbereitung nutzbar zu machen, muß er stets abgelöscht werden. Der Vorgang, der sich hierbei abspielt, beruht auf der Bildung von Calciumhydroxyd aus Calciumoxyd und Wasser und kann durch folgende chemische Gleichung dargestellt werden: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Der Vorgang verläuft unter starker Wärmeentbindung, wobei die Masse, sofern Wasserüberschuß vorhanden ist, einen geschmeidigen, speckigen Brei und, sofern ein Überschuß an Wasser vermieden wird, ein feines lockeres

Pulver von trockenem Kalkhydrat liefert. Weniger reine oder bei sehr hoher Temperatur gebrannte Kalke löschen nur langsam und meist auch nur unvollständig ab. Der Grund hierfür liegt teils in physikalischen, teils in chemischen Veränderungen, die durch Verunreinigungen oder zu hohe Brenntemperatur hervorgerufen sein können. Der reine gebrannte Kalk ist an und für sich sehr porös, da das gebrannte Material einen nur um ein Geringes kleineren Raum einnimmt als der ursprüngliche kohlensaure Kalk, aus dem es entstanden ist; das Kohlendioxyd hat beim Verlassen des Gesteins gewissermaßen ein poröses Skelett hinterlassen. Wird solcher poröser gebrannter Kalk aber auf sehr hohe Temperatur gebracht, so tritt eine Verdichtung der Masse ein, die sich durch äußerliches Schwinden und bei sehr scharfem Brande durch ein gewisses Glasigwerden des gebrannten Produkts zu erkennen gibt. Bei tonigen Kalksteinen findet bei hoher Temperatur eine Wechselwirkung zwischen dem gebrannten Kalk und den Bestandteilen des Tones statt, derart, daß sich Silicate und Aluminate des Calciums bilden. Dieser Vorgang, der von grundlegender Bedeutung für die Herstellung der hydraulischen Bindemittel ist, ist bei der Fabrikation des Weißkalkes durchaus unerwünscht, weil er zu dem gefürchteten Fehler des Treibens führt, den manche Kalke zeigen, und der dadurch hervorgerufen wird, daß die im fertig verarbeiteten Kalkmörtel noch vorhandenen ungelöschten Bestandteile sich nach der Erhärtung unter Aufblähung hydratisieren und dann zu einer Zerstörung des Mörtelgefüges führen.

Naßmörtel. Für das praktische Baugewerbe erfolgt das Löschen des Kalkes entweder auf nassem oder auf trockenem Wege. Die Naßlöschung des Kalkes wird in einfachster, von alters her überkommener Weise von Hand ausgeführt. In hölzernen oder eisernen Löschpfannen (Löschkästen) wird der Stückkalk eingesetzt und alsdann mit dem 4—5fachen seines Gewichts an Wasser übergossen. Schon nach wenigen Minuten erhitzt sich das Wasser; die Kalkstücke zerfallen zunächst in kleinere Stücke, und schließlich verwandelt sich das ganze in einen zarten, feinen, unfühlbaren Brei — den gelöschten Kalk. Die heiße, zunächst noch ziemlich dünnflüssige Kalkbrühe wird in Erdgruben abgelassen und bleibt hier mindestens einige Wochen unberührt, bevor sie in Benutzung genommen wird. Während dieses Verweilens in der Grube, das man als Sumpfen bezeichnet, erfährt der Kalkbrei dadurch eine Veränderung, daß das überschüssige Wasser von den Wänden der Grube aufgenommen wird und daß Kalkpartikelchen, die während des Löschens in der Pfanne noch nicht hydratisiert waren, sich nunmehr hydratisieren. Solche langsam löschende Teilchen sind auch im besten Weißkalk vorhanden, und ihre nachträgliche Ablöschung ist für die Herstellung eines treibfreien Mörtels notwendig. Je weniger gut der Kalk von Hause aus war, d. h. je mehr solcher träg löschender Bestandteile er enthielt, desto wichtiger ist ein möglichst langes Sumpfen in der Grube. Durch das Absaugen des überschüssigen Wassers und durch das eben beschriebene Nachlöschen verwandelt sich der Kalk in der Grube in eine konsistente, speckige, meist von klaffenden Rissen durchzogene Masse kolloidaler Natur, den eigentlichen Fettkalk, welcher nun unmittelbar zur Mörtelbereitung dient. Diese erfolgt in der Regel durch Zugabe von Sand. Die Sandzugabe bezweckt einmal ein Strecken des Mörtels, dann aber ist sie auch für den nachfolgenden Erhärtungsprozeß von hoher Bedeutung. Dieser kommt dadurch zustande, daß sich das Kalkhydrat mit dem Kohlendioxyd der Luft verbindet und sich dabei in kohlensauren Kalk zurückverwandelt. Damit dieser Vorgang eintreten kann, muß der Mörtel porös sein und dem Zutritt der Luft keine Hindernisse entgegenstellen. Das reine speckige Kalkhydrat würde diese Forderung nicht erfüllen; dagegen tritt durch den Sandzusatz und die im Mauerwerk erfolgende Austrocknung ein Poröswerden des Mörtels ein, das die Voraussetzung für die Erhärtung bildet.

Je nach der Menge des Sandzusatzes unterscheidet man fette und magere Mörtel. Erstere haben einen Sandzusatz bis zu etwa 3 Raumteilen Sand auf 1 Rmtl.

Kalkteig; letztere werden in Mischungen bis zu 6 oder mehr Rmtl. Sand auf 1 Rmtl. Kalk angesetzt. Der für die Mörtelbereitung benutzte Sand soll möglichst rein, scharfkantig und nicht allzu fein sein. Die Forderung der Reinheit bezieht sich vor allen Dingen auf das Fehlen von abschlämmbaren, tonigen Bestandteilen, welche ein gutes Haften des Kalkes an dem Sande verhindern würden.

In neuerer Zeit ist die alte Art der Mörtelbereitung von Hand durch den Maschinenbetrieb der Großindustrie abgelöst worden, wie sie in den Mörtelwerken der Großstädte zur Ausführung gelangt. In derartigen Anlagen wird der Weißkalk in großen Bottichen unter Wasserzusatz abgelöscht, wobei die Durcharbeitung der löschenden Masse durch mechanisch angetriebene Rührwerke herbeigeführt wird. Der fertige, noch warme Kalkbrei wird von den schwer löschenden Rückständen, soweit diese nicht in den Löschbottichen zurückbleiben, durch Siebung befreit und gelangt alsdann in ausgedehnte Gruben, woselbst eine Nachlöschung erfolgt. Nach hinreichender Ablagerung wird der Kalk durch mechanische Fördereinrichtungen in andere Mischbottiche überführt und hier zunächst unter Wasserzusatz durchgearbeitet. Die breiige Masse gelangt dann mit Sand versetzt in Mörtelmischmaschinen, welche, mit kräftigen Mischflügeln ausgerüstet, eine innige Vermischung von Kalk und Sand herbeiführen. Dabei ist besondere Aufmerksamkeit auf die Innehaltung des richtigen Mischverhältnisses zwischen Kalk, Wasser und Sand zu lenken. Der fertige Mörtel wird in Kastenwagen den Baustellen zugeführt.

Trockenmörtel. Bei den vielfachen Verfahren, die für die Trockenlöschung üblich sind, und bei denen der Arbeitsgang fast auf jedem Kalkwerk anders ist, muß man vor allen Dingen zwischen solchen unterscheiden, bei denen der Löschprozeß ohne Separation durchgeführt wird, und solchen, bei denen eine Scheidung stattfindet.

Besteht die Aufgabe nur darin, einen gewöhnlichen Trockenmauermörtel zu gewinnen, so kann das Verfahren der Trockenlöschung ohne Scheidung Platz greifen. Bei einem einfachsten Verfahren dieser Art wird der gebrannte Kalk in offenen Haufen durch Begießen mit Wasser abgelöscht und dann als zunächst noch grießiges Kalkhydratmehl dem Löschsilo zugeführt, in welchem er mindestens 24^h lagert, wobei eine Nachlöschung stattfindet. Will man das immerhin umständliche Nachlöschen im Silo vermeiden, so muß der Löschprozeß unter Anwendung erhöhter Drucke in Löschtrommeln durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist bei der Fabrikation der Kalksandsteine genauer beschrieben, so daß an dieser Stelle der Hinweis auf das dort Gesagte (s. Kunststeine, Bd. **VII**, 83) genügen kann. Der trocken gelöschte Kalk verlangt, sofern es sich nicht um sehr gutes Rohmaterial handelt, eine Nachfeinung in einer geeigneten Mahlapparatur.

Vollkommener als das vorbeschriebene primitive Verfahren ist die Kalklöschung mit Separation, wie sie namentlich in Südfrankreich vielfach in Gebrauch ist und wie sie sich für weniger reine Kalksteinarten empfiehlt. Bei dieser Arbeitsweise wird der Kalk, nachdem der erste Löschprozeß verlaufen ist, einer Windsichtung unterworfen, welche das beim ersten Löschgang gebildete feine, reine Kalkhydrat abscheidet und die ungelöschten Grieße zurückhält. Diese träg löschenden Grieße stellen, so unerwünscht ihre Gegenwart im Kalkmörtel ist, an und für sich ein hochwertiges Material dar, da sie bei entsprechender Aufbereitung einen Wassermörtel ergeben. Die Grieße werden auf Mahlmaschinen fein gemahlen und liefern nun entweder ohne weiteres einen fertigen, trocken gelöschten, hydraulischen Kalk, oder sie müssen, sofern ihnen nach der Feinmahlung noch Treibeigenschaften innewohnen, abermals einem Löschprozeß unterworfen werden. Dieses Verfahren der abwechselnden Löschung und Sichtung, das hier nur in ganz kurzen Zügen gekennzeichnet werden kann, hat in den Spezialfabriken Südfrankreichs einen weiteren Ausbau erfahren derart, daß die Löschung und Sichtung zu wiederholten Malen durchgeführt wird, wobei eine ganze Reihe von Fabrikaten mit zunehmenden

hydraulischen Eigenschaften entstehen, die als leichter hydraulischer Kalk, als schwerer hydraulischer Kalk und als GRAPPIERS-Zement bekannt sind.

Verwendung und Prüfung des Kalkmörtels. Der trocken gelöschte Kalk gelangt als Sackkalk in den Handel und dient als solcher den verschiedenen Zwecken der chemischen Industrie, oder er wird an die Kalksandstein- und Mörtelwerke geliefert, welche ihn für die Kalksandsteinfabrikation oder zur Herstellung von Mauer- und Putzmörteln benutzen. Derartige Trockenmörtel sind besonders für die Herstellung des Edelputzes beliebt und werden unter mannigfachen Namen, von denen wohl Terranova und Terrasit die bekanntesten sind, in den Handel gebracht. Ihre Herstellung erfolgt durch Zugabe geeigneter Zuschläge zu dem trocken gelöschten Kalk, wobei vor allen Dingen das Augenmerk auf Korn und Farbe der Zuschlagstoffe zu richten ist. Durch die Anwendung von farbigem Gesteinssplitt und durch Auswahl geeigneter Körnungen lassen sich mit solchen Putzmörteln gute Ausdrucksformen und künstlerische Wirkungen erzielen, zumal wenn durch eine Nachbehandlung der Putzfläche mit Bürsten und Kratzen für eine planmäßige Aufrauhung der Oberfläche gesorgt wird. Vielfach werden derartige Putzmörtel auch unter Zusatz hydraulischer Bindemittel hergestellt.

Der Kalkmörtel ist in seinen verschiedenen Formen nur für Luftbauten geeignet, da er nur in Berührung mit Luft erhärtet und, unter Wasser gebracht, zerfällt. Solange die Fabrikation der eigentlichen Wassermörtel nicht bekannt war, mußte man daher für Wasserbauten zu Maßnahmen greifen, welche den an sich nicht wasserfesten Kalkmörtel wasserfest machten. Man hat dieses Ziel von alters her durch die Zugabe von Stoffen mit löslicher Kieselsäure — „hydraulische Zuschläge“ oder „Puzzolanen“ genannt — erreicht. Man erhält so gemischte Mörtel, die nach BURCHARTZ als „hydraulische Kalke besonderer Fertigung“ bezeichnet werden und am Schlusse dieses Aufsatzes behandelt werden sollen.

Graukalk. Als Graukalke bezeichnet man die dolomitischen (magnesiahaltigen) Abarten der Weißkalke. Sie werden aus dolomitischen Gesteinen erbrannt und sollen im fertigen Branntkalk — wie die Weißkalke — nicht mehr als 10% Silicatbildner enthalten. Die thermische Dissociation der dolomitischen Gesteine erfolgt in 2 Stufen, indem zuerst (schon bei 700—800° Ofentemperatur) das Magnesiumcarbonat und erst bei wesentlich höherer Temperatur (s. o.) das Calciumcarbonat zerfällt. Die Fabrikation der Graukalke unterscheidet sich, ebenso wie ihre Verarbeitung, nur in nebensächlichen Punkten von der der Weißkalke. Viele Graukalke liefern Mörtel von besonders guter Plastizität, weswegen die Graukalke für die Bereitung der Putzmörtel ganz besonders geschätzt sind.

Für die Prüfung von Kalk hat der VEREIN DEUTSCHER KALKWERKE Richtlinien aufgestellt, aus denen wenigstens das Wichtigste mitgeteilt sein möge: Ungelöschter Stückkalk soll beim Trockenlöschen nicht mehr als 2% steinigen Rückstand auf dem Sieb mit 100 Maschen/cm^2 hinterlassen; gelöschter gemahlener Kalk soll auf dem Sieb mit 900 Maschen/cm^2 nicht mehr als 10% Rückstand hinterlassen. 5 *kg* Weißkalk sollen beim Naßlöschen mindestens 12 *l* Kalkteig, und 5 *kg* Graukalk sollen beim Trockenlöschen mindestens 12 *l* loses Kalkpulver ergeben. Eine Bestimmung der Abbindezeit kann für Weiß- und Graukalke nicht in Frage kommen, da von einem eigentlichen Abbinden nur bei selbständig erhärtenden Mörtelstoffen gesprochen werden kann. Gut gelöschter Luftkalk muß völlig raumbeständig sein. Eine Prüfung der Raumbeständigkeit ist indessen ebenfalls nur bei hydraulischen Kalken möglich, da nur bei ihnen in hinreichend kurzer Zeit die für die Beobachtung notwendige Erhärtung eintritt. Die Mörtelfestigkeit des Luftkalks wird an Zugfestigkeitsproben und Druckfestigkeitsproben ermittelt. Die Herstellung dieser Proben erfolgt in ähnlicher Weise, wie das bei der Prüfung des Portlandzements noch zu beschreiben sein wird. Der Mörtel soll bei Lagerung an der Luft folgende Mindestfestigkeitswerte erreichen:

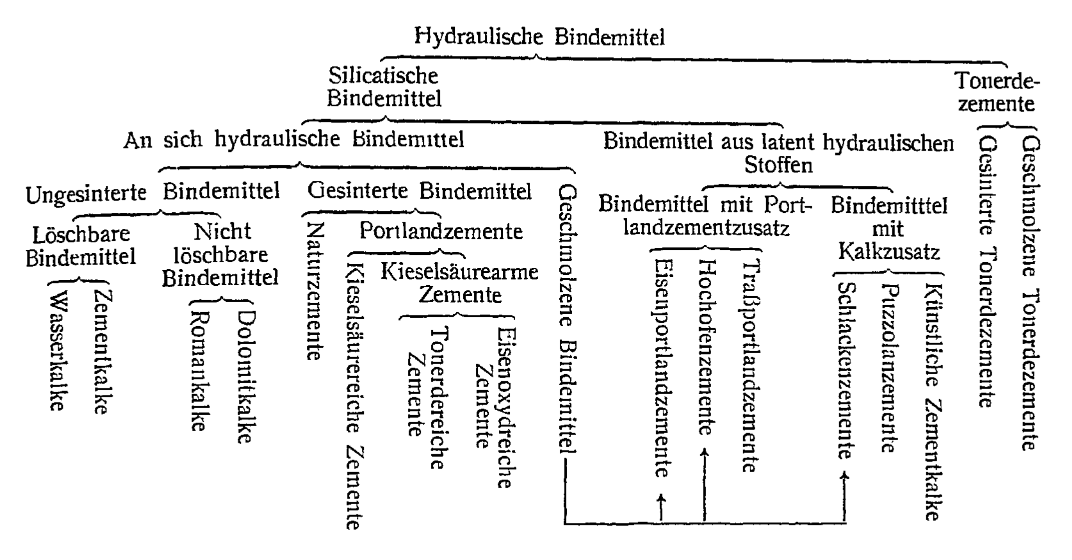
Zugfestigkeit	28 Tage Luftlagerung	2 kg/cm^2;	56 Tage Luftlagerung	3 kg/cm^2
Druckfestigkeit	28 „ „	6 „	56 „ „	8 „

II. Gruppe: Wassermörtel.

Der Begriff Wassermörtel umfaßt ein großes Gebiet von Mörtelstoffen, die nach der Art ihrer Herstellung, ihren Eigenschaften und den Vorgängen, die sich bei ihrer Erhärtung abspielen, recht verschieden sind und deren Einteilung sich

daher nicht immer ohne Zwang durchführen läßt. Fast allen gemeinsam ist, daß sie aus Verbindungen des Kalkes (und der Magnesia) mit Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd bestehen, von denen man die letztgenannten 3 Bestandteile, da sie den an sich unhydraulischen Kalk hydraulisch machen, als Hydraulefaktoren bezeichnet. Während in manchen Wassermörteln fertige Verbindungen aus Kalk und den Hydraulefaktoren vorliegen, bestehen andere lediglich aus Mischungen, bei denen eine Bindung zwischen dem Kalk und den Hydraulefaktoren erst im Erhärtungsprozeß selber zustande kommt.

Wir werden uns bei der Abhandlung der hydraulischen Bindemittel an die Einteilung von KÜHL und KNOTHE anlehnen (HANS KÜHL und WALTER KNOTHE, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel, S. 15) und uns an folgendes Schema halten:



Demnach unterscheidet man die Tonerdezemente von den silicatischen Bindemitteln; letztere werden eingeteilt in solche, die an und für sich ein hydraulisches Erhärtungsvermögen besitzen, und in solche, die für sich allein mit Wasser noch nicht abzubinden vermögen, die erst des Zusatzes eines Erregers bedürfen, und die man daher als latent hydraulische Stoffe bezeichnet. Letztere liefern uns die „gemischten" Bindemittel, denen man die Bindemittel aus an sich hydraulischen Stoffen als „ungemischte" silicatische Bindemittel gegenüberstellen kann.

Ein Einteilungsprinzip für die ungemischten silicatischen Bindemittel ergibt sich nach der Art des Brennvorgangs, durch welchen sie hergestellt werden. Man unterscheidet die Bindemittel, die unterhalb der Sinterung, d. h. ohne das Eintreten einer partiellen Schmelzung gebrannt werden, von den gesinterten Bindemitteln, bei welchen eine Erweichung und Verdichtung des Gutes im Feuer stattfindet. Es läge nahe, als 3. Gruppe die geschmolzenen Bindemittel anzuschließen; indessen finden silicatische Schmelzen aus Kalk und den Hydraulefaktoren bisher nur als latent hydraulische Bindemittel Verwendung, so daß Schmelzen dieser Art den Übergang zu den latent hydraulischen Bindemitteln bilden.

Die ungesinterten Bindemittel besitzen teilweise die Fähigkeit, mit Wasser abzulöschen, teilweise widerstehen sie der Benetzung mit Wasser. Man teilt sie darnach in löschbare und nichtlöschbare Bindemittel ein und rechnet zu den ersteren die Wasserkalke und die Zementkalke, zu den letzteren die Romankalke und die Dolomitkalke. Die gesinterten Bindemittel sind die silicatischen Zemente im weiteren Sinn des Wortes. Sie werden entweder aus natürlichen Mergeln, die unmittelbar die richtige Zusammensetzung haben, hergestellt und dann als Naturzemente bezeichnet, oder sie entstehen aus einer künstlichen Mischung

von Kalk und Hydraulefaktoren und gelangen alsdann als künstliche Portlandzemente in den Handel. Je nach ihrem besonderen Verhalten beim Erhärten kann man die Portlandzemente wiederum einteilen in kieselsäurereiche und kieselsäurearme und letztere in tonerdereiche und eisenoxydreiche Zemente.

Bisher ist es nicht gelungen, an sich hydraulische, silicatische Bindemittel im technischen Betriebe durch Schmelzung herzustellen, obwohl es oft versucht wurde; die Schmelztemperaturen liegen zu hoch. Dagegen bilden die basischen Hochofenschlacken, die ja aus einem Schmelzprozeß hervorgehen, einen Übergang, indem sie zwar ausnahmsweise selbständig erhärten, zumeist aber eines Erregers bedürfen und deswegen bei den latent hydraulischen Stoffen eingereiht werden müssen, deren Hauptvertreter sie sind. Ihnen zur Seite treten neben einigen anderen industriellen Abfallprodukten gewisse natürliche Gesteinsvorkommen vulkanischen Ursprungs. Wir können daher die latent hydraulischen Stoffe, die man auch als Puzzolanen bezeichnet, einteilen in künstliche Puzzolanen und natürliche Puzzolanen; die aus ihnen hergestellten Mörtelstoffe ordnet man aber besser nach dem Erreger, als welcher vor allem Portlandzement und Weißkalk in Frage kommen. Demgemäß gewinnen wir durch Portlandzementzusatz die Eisenportlandzemente, die Hochofenzemente und die Traßportlandzemente und durch Kalkzusatz die Schlackenzemente, die Puzzolanzemente und die hydraulischen Kalke besonderer Fertigung.

Als Erzeugnisse, die erst in neuester Zeit bekannt geworden sind, aber schnell eine große technische Bedeutung gewonnen haben, treten zu den silicatischen Bindemitteln die Tonerdezemente, die aus tonerdereichen Rohmassen anfänglich nur durch Schmelzung hergestellt wurden, neuerdings aber auch durch Sinterung gewonnen werden.

Aus Gründen der Zweckmäßigkeit empfiehlt es sich, für die Besprechung der hydraulischen Bindemittel folgende Gruppeneinteilung zugrunde zu legen: 1. Ungesinterte silicatische Bindemittel, 2. gesinterte silicatische Bindemittel, 3. gemischte silicatische Bindemittel, 4. Tonerdezemente.

1. Ungesinterte silicatische Bindemittel.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der ungesinterten silicatischen Bindemittel bilden Kalk- und Tonmergel, die ihrer Zusammensetzung nach zu beiden Seiten der Portlandzementrohmischung (76—78% $CaCO_3$) stehen. Dabei liefern uns die Kalkmergel mit mehr als etwa 76% $CaCO_3$ die Wasserkalke und die (natürlichen) Zementkalke, während Mergel mit weniger als etwa 76% $CaCO_3$ das Rohgestein für die Fabrikation der Romankalke bilden. Bei der Fabrikation beider Arten von ungesinterten Bindemitteln entstehen Abarten, wenn das Ausgangsmaterial stark magnesiahaltig ist.

Die Wasserkalke und Zementkalke lehnen sich bezüglich ihrer Fabrikation eng an den Weißkalk an. Die Mergel werden meist in kontinuierlichen Schachtöfen bis zur Austreibung des Kohlendioxyds gebrannt und gelangen so als hydraulische Stückkalke (Wasserkalke) in den Handel. Sie werden entweder wie der Weißkalk mit Wasser abgelöscht und liefern alsdann einen langsam aus sich selbst heraus erhärtenden Mörtel, der nicht wesentlich anders als Weißkalk verarbeitet wird, oder sie werden als gemahlene hydraulische Kalke oder (in den besseren Sorten) als Zementkalke in den Handel gebracht, wobei zumeist schon eine Ablöschung vor der Vermahlung stattfindet. Im letzteren Fall ist die Aufbereitung in ihren Einzelheiten vielen Mannigfaltigkeiten unterworfen, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden kann. Es mag nur darauf hingewiesen werden, daß ähnlich wie aus den Grießen des Weißkalks durch Separation verschiedene Bindemittel gewonnen werden können, so auch die Aufbereitung der Wasserkalke nach ähnlichen Grundsätzen durchgeführt werden kann, wobei dann Bindemittel entstehen, die in ihren hydraulischen Eigenschaften in ähnlicher Weise

abgestuft sind, wie das oben für die bei der Trockenlöschung des Weißkalks entstehenden Produkte gezeigt wurde.

Mergel dolomitischen Charakters löschen nach dem Brennen träger als solche ohne wesentlichen Magnesiagehalt. Sonst aber sind die dolomitischen Wasserkalke und Zementkalke — die wegen ihres dunklen Aussehens vielfach noch als Schwarzkalke gehandelt werden — den gewöhnlichen Wasser- und Zementkalken sehr ähnlich, wegen ihrer hohen Plastizität und Ausgiebigkeit in Verbindung mit gutem Erhärtungsvermögen aber ganz besonders geschätzt.

Für den Chemiker ist es interessant, daß die Wasserkalke trotz des voraufgehenden Löschprozesses hydraulisch zu erhärten vermögen. Man hat sich dies so zu erklären, daß diese Mörtelstoffe nach dem Brennen neben Verbindungen des Kalkes und der Magnesia mit den Hydraulefaktoren noch freien Kalk bzw. freie Magnesia enthalten. Werden die gebrannten Massen mit Wasser befeuchtet, so findet schnell eine Wechselwirkung zwischen den freien Basen und dem Anmachewasser unter Bildung der Hydrate und unter Zerfall der gebrannten Masse statt. Die Calcium- und Magnesiumsilicate und -aluminate widerstehen jedoch der schnellen Einwirkung des Löschwassers und bleiben in der Hauptsache unverändert. Erst ganz allmählich unterliegen auch sie der Hydratation, und diese Hydratationsvorgänge spielen sich dann unter langsam fortschreitender Selbsterhärtung des Mörtels ab.

Romankalke. Kalkmergel und dolomitische Mergel, bei denen der Gesamtgehalt an Carbonaten unter 76% liegt, bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Romankalke (früher „Romanzemente" genannt) und der ihnen verwandten Dolomitkalke (auch „dolomitische Zemente" genannt). Auch bei der Fabrikation dieser Bindemittel wird der dem Bruch entstammende Mergel meist in kontinuierlich betriebenen Schachtöfen unterhalb der Sinterung gebrannt. Bei diesem Brennprozeß findet neben der Austreibung des Kohlendioxyds eine intensive Wechselwirkung zwischen dem Ätzkalk und den tonigen Bestandteilen des Gesteins auf festem Wege statt. Man hat lange Zeit daran gezweifelt, ob derartige Reaktionen auf festem Wege möglich seien. Durch die Untersuchungen von COBB und anderen Forschern (s. Portlandzement) ist aber gezeigt, daß sich Calciumsilicate und -aluminate aus entsäuertem Kalk und beigemengter Tonsubstanz ohne jede Erweichung und Schmelzung bei Temperaturen von 1000° an schnell bilden, und so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der gebrannte Romankalk in der Tat ganz überwiegend aus Verbindungen des Kalkes mit der Tonsubstanz besteht, und daß freier Kalk in ihm höchstens in geringer Menge vorhanden ist; das gleiche gilt für die dolomitischen Zemente hinsichtlich ihrer Magnesia. Damit steht auch die Tatsache in Einklang, daß die den Ofen verlassenden gebrannten Scherben des Romankalkes und der dolomitischen Kalke beim Benetzen mit Wasser nicht mehr ablöschen, sondern erst nach längerer Zeit einen langsamen Zerfall erfahren. Sie müssen daher nach Beendigung des Brennprozesses gemahlen werden, wozu die gleichen Mahlmaschinen dienen, wie sie bei der Herstellung des Portlandzements Verwendung finden (s. u.).

Die Roman- und Dolomitkalke stellen im feingemahlenen Zustande Bindemittel von gelbbrauner Farbe dar, und auch nach dem Anmachen und Erhärten behalten sie den gelblichbraunen Ton. Sie sind hierdurch leicht von den ihnen der Zusammensetzung nach nahestehenden gesinterten hydraulischen Bindemitteln zu unterscheiden, welche einen grünlichgrauen Farbton zeigen. Nach dem Anmachen mit Wasser binden die Romankalke meist schnell ab; ihr Erhärtungsvermögen ist erheblich größer als das der hydraulischen Kalke, bleibt aber weit hinter dem der Portlandzemente zurück.

Die Fabrikation der Romankalke hatte früher auch in Deutschland eine erhebliche Bedeutung; neuerdings sind sie aber fast ganz durch den Portlandzement

verdrängt worden. Man begegnet ihnen aber noch vielfach in den österreichischen Alpenländern und in Ländern mit gering entwickelter Technik, während die Dolomitkalke fast nur in Amerika erzeugt werden.

Zum Schlusse dieses Abschnittes mag ein eigenartiges Bindemittel erwähnt werden, das nicht silicatischer Natur ist und sich schwer unter den übrigen Wassermörteln einreihen läßt. Wenn man ziemlich reines Dolomitgestein bei 600—750° brennt, so daß nur das CO_2 aus dem $MgCO_3$ entweicht, nicht aber aus dem $CaCO_3$, so erhält man einen nicht löschenden Scherben, der nach dem Mahlen infolge einer Reaktion zwischen MgO und $CaCO_3$ hydraulisch erhärtet. Näheres über den Verlauf dieser interessanten Reaktion ist nicht bekannt.

Prüfung der ungesinterten Bindemittel. Ergiebigkeit: 5 *kg* Wasserstückkalk, zu Pulver gelöscht, sollen mindestens 10 *l* loses Kalkpulver ergeben.

Die Abbindezeit wird an reinem Mörtel bestimmt, der nach gewissen Vorschriften in normaler Konsistenz angerührt sein muß. Man rechnet den Beginn des Abbindens von dem Augenblick an, wo die VICAT-Nadel (s. Portlandzement) die Mörtelmasse nicht mehr völlig durchdringt, und betrachtet die Masse als abgebunden, wenn die Nadel keinen merklichen Eindruck mehr hinterläßt. Während die Wasserkalke und die Zementkalke ausnahmslos langsam und meist erst nach Tagen fertig abbinden, sind die Roman- und Dolomitkalke oft Raschbinder. Man rechnet zu den eigentlichen Raschbindern Romankalke, bei denen das Anziehen innerhalb 7′ eintritt, während bei Langsambindern das erste Erhärten nicht vor 15′ eintreten darf. Die Festigkeit wird als Zug- und Druckfestigkeit in Mischung aus 1 Tl. Bindemittel und 3 Tl. Normensand (s. Portlandzement) bestimmt. Einen Überblick über die vorgeschriebenen Festigkeitswerte ungesinterter silicatischer Bindemittel liefert folgende Tabelle:

Wasserkalk				Zementkalk			
Zugfestigkeit		Druckfestigkeit		Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
28 Tage[1]	56 Tage[1]	28 Tage[1]	56 Tage[1]	28 Tage[1]	56 Tage[1]	28 Tage[1]	56 Tage[1]
4 *kg*	6 *kg*	15 *kg*	25 *kg*	4 *kg*	6 *kg*	20 *kg*	30 *kg*

	Langsam bindender Romankalk			Rasch bindender Romankalk		
	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	Zugfestigkeit		Druckfestigkeit
	7 Tage[2]	28 Tage[2]	28 Tage[2]	7 Tage[2]	28 Tage[2]	28 Tage[2]
Österreich . . .	5 *kg*	10 *kg*	80 *kg*	4 *kg*	8 *kg*	60 *kg*
Deutschland . .	–	12 „	60 „	–	12 „	60 „

2. *Gesinterte silicatische Bindemittel.*

Wenn Mischungen kalk- und tonhaltiger Gesteine mit etwa 76—78% $CaCO_3$ bei Temperaturen von 1400—1450° gebrannt werden, so findet eine Verdichtung der Masse statt, welche man als Sinterung bezeichnet, und es entsteht eine dichte, harte, steinartige Masse, der Portlandzementklinker, welcher an der Luft fast unverändert lagerbeständig ist, auch beim Benetzen mit Wasser nicht ablöscht und erst nach Verlauf längerer Zeit sehr langsam zerfällt. Durch Feinmahlung des Klinkers entsteht aus ihm der handelsübliche Portlandzement. Dieser kurz geschilderte Fabrikationsgang zeigt schon, daß wir es bei der Fabrikation des Portlandzements mit einem Arbeitsverfahren zu tun haben, das an die Fabrikationsweisen der ungesinterten silicatischen Bindemittel anknüpft, von ihnen aber dadurch unterschieden ist, daß einmal der Kalkgehalt der Portlandzementrohmischung in ganz engen Grenzen gehalten werden muß, andererseits das Brennen bei einer sehr viel höheren Temperatur stattfindet, als sie bei der Herstellung der ungesinterten Bindemittel zur Anwendung gelangt. In älteren Zeiten hat man denn auch die Grenze zwischen Portlandzement und den anderen hydraulischen Bindemitteln nicht immer scharf gezogen, und wir müssen uns vorstellen, daß der Portlandzement in einer allmählichen Entwicklung aus ihnen hervorgegangen ist.

Besonders heiß umstritten ist die Frage, ob die Rohmischung von Portlandzement „künstlich" hergestellt sein muß, oder ob „Portlandzement" auch aus natürlichen Mergelgesteinen ohne künstliche Aufbereitung gewonnen werden kann, wenn diese Mergel von Hause aus völlig homogen sind und die richtige Zusammensetzung (76—78% $CaCO_3$) haben. Rein theoretisch ist diese Frage natürlich zu be-

[1] Davon 7 Tage an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser, oder nur an der Luft. — [2] Davon 1 Tag an feuchter Luft, die übrige Zeit unter Wasser.

jahen; denn für das fertige Produkt ist es belanglos, ob der Kalkgehalt der Rohmischung „von Natur" oder „erst künstlich" auf die richtige Höhe eingestellt wurde, und in manchen Ländern wird daher der „künstliche" Portlandzement von dem „natürlichen" Portlandzement oder „Naturportlandzement" unterschieden. In Deutschland dürfen nach höchstrichterlicher Entscheidung nur solche Zemente mit dem Namen „Portland" belegt werden, die aus einer künstlichen Rohmischung hervorgegangen sind. Bestimmend hierfür ist die Tatsache gewesen, daß in Deutschland Mergellager, die bezüglich der Gleichmäßigkeit ihrer Zusammensetzung mit einer gut und richtig aufbereiteten Zementmischung konkurrieren können, nicht vorkommen; daher pflegen Naturzemente, wie man die gesinterten Bindemittel aus nicht oder nur gröblich aufbereiteten Rohstoffen in Deutschland nennt, in ihrer Zusammensetzung stärker zu schwanken als die künstlich aufbereiteten Portlandzemente. Die Naturzementfabrikanten tragen dieser Tatsache durch feuchtes Lagern ihrer Klinker und oft auch durch Beimischung von allerhand latent hydraulischen Stoffen Rechnung, wodurch sich aber das Erzeugnis begrifflich noch weiter von Portlandzement entfernt. Sonst lehnt sich die Fabrikation der Naturzemente — abgesehen vom Fehlen der Rohaufbereitung — nahe an die Fabrikation der Portlandzemente und gewisser gemischter Zemente, etwa der Eisenportlandzemente, an, so daß in fabrikatorischer Hinsicht auf diese Mörtelstoffe verwiesen werden kann. In ihrem technischen Wert stehen unvermischte Naturzemente den Portlandzementen nahe, u. zw. bei sonst gleichen Verhältnissen umsomehr, je gleichmäßiger und günstiger die Mergellager zusammengesetzt sind, aus denen die Naturzemente gewonnen werden. Beispiele für besonders günstige Verhältnisse bieten die Mergellager von Spalato in Dalmatien und von Noworossisk am Schwarzen Meer. Doch kehren wir zum Portlandzement zurück!

Über die Erfindung des Portlandzements s. Einleitung (S. 658). Seit 1852 hat sich die Portlandzementindustrie schnell entwickelt und den Portlandzement zu dem verbreitetsten und geschätztesten Baustoff gemacht. In Deutschland werden jährlich etwa 7 Million. *t* Portlandzement zu je 1000 *kg* erzeugt; in den Vereinigten Staaten von Amerika wird die Fabrikation sogar auf 30 Million. *t* geschätzt.

Wissenschaftliche Grundlage der Portlandzementindustrie. Über die „Konstitution" des Portlandzements, d. h. über den chemischen und mineralogischen Aufbau des gebrannten Klinkers, ist man sich lange im Unklaren geblieben, und erst die letzten Jahrzehnte haben hier entscheidende Fortschritte gebracht. Allerdings konnte man ganz ohne die Hilfe der Wissenschaft auch zu jenen Zeiten nicht auskommen, als die Portlandzementfabrikation noch rein empirisch betrieben wurde. In der Hauptsache blieb die wissenschaftliche Erkenntnis aber darauf beschränkt, daß die Prozentzahlen für den Kalkgehalt des gebrannten Klinkers einerseits und für die Summe von Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd andererseits in einem bestimmten festen Verhältnis zueinander stehen müssen, sofern der Zement einerseits eine gute Festigkeit entwickeln, andererseits frei von Treiben, d. h. nachträglicher Volumveränderung, sein soll. Aus dieser Erkenntnis hat MICHAELIS durch die Schaffung des hydraulischen Moduls die erste wissenschaftliche Grundlage für die Portlandzementfabrikation gelegt. Unter dem hydraulischen Modul versteht man das Verhältnis zwischen dem Prozentgehalt an Kalk und der Summe der Prozentzahlen für Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd. MICHAELIS lehrte, daß dieser hydraulische Modul den Wert 2 haben müsse, eine Regel, die auch heute noch ihre grundsätzliche Bedeutung hat, wenn auch mit den Verbesserungen der Aufbereitungseinrichtungen der Rohmischung der hydraulische Modul ständig langsam angestiegen ist, so daß heute der Wert 2 durch die Zahlen 2,1—2,3 zu ersetzen ist.

Bei dieser Betrachtungsweise ist das Verhältnis, in dem die Hydraulefaktoren, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd, untereinander stehen, ganz unberücksichtigt geblieben und stillschweigend angenommen worden, daß sie einander vollwertig

vertreten können. Selbstverständlich kann diese Annahme einer wissenschaftlichen Betrachtung nicht standhalten; trotzdem und infolge eines glücklichen Zufalls hat sich in der Praxis der hydraulische Modul aufrechterhalten lassen; denn die Äquivalenzzahlen, mit denen Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd dem Kalk gegenüber auftreten, liegen ziemlich nahe beieinander, so daß die Prozentzahlen mit einer gewissen Annäherung auch die Äquivalenzverhältnisse ausdrücken. In den meisten Kulturländern wird heute noch die MICHAELISsche Grundform des hydraulischen Moduls, wenn auch manchmal mit kleinen Abweichungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann, der Berechnung der Zementrohmischung zugrunde gelegt.

In neuer Zeit hat man auch dem Verhältnis, in dem die Hydraulefaktoren untereinander stehen, größere Beachtung geschenkt. Dabei hat sich gezeigt, daß für die speziellen Eigenschaften eines Zements hauptsächlich das Verhältnis zwischen dem Prozentgehalt an Kieselsäure und der Summe der Prozentzahlen für Tonerde und Eisenoxyd bestimmend ist. In Anlehnung an den MICHAELISschen hydraulischen Modul bezeichnete KÜHL diesen Quotienten als den Silicatmodul und zeigte, daß der Wert des Silicatmoduls sich zwischen den äußersten Grenzen 1,2 und 5 bewegt und bei der großen Mehrzahl der Zemente auf das Intervall 1,8—3,5 beschränkt bleibt.

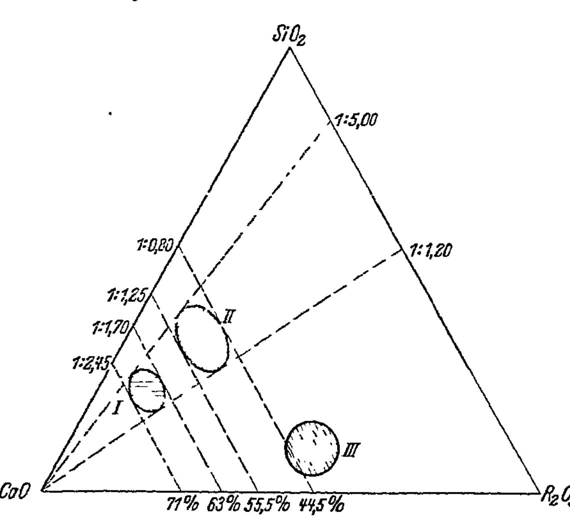


Abb. 284. Ternäres Diagramm $CaO - SiO_2 - R_2O_3$. I. Portlandzement; II. Hochofenschlacken; III. Tonerdezement.

Durch die besprochenen Hilfsbegriffe ist indessen hinsichtlich der wissenschaftlichen Lösung des Zementproblems noch nicht viel gewonnen; denn sie geben uns wohl gewisse Grenzwerte für die analytische Zusammensetzung der Zemente, ohne aber über den molekularen Aufbau irgend etwas zu sagen. Hier Klarheit zu schaffen, mußte Aufgabe der eigentlichen wissenschaftlichen Forschung sein. Es würde zu weit führen, wenn auch nur der Versuch gemacht werden sollte, über das ungeheure Material dieser wissenschaftlichen Zementforschung einen allgemeinen Überblick zu geben; es muß vielmehr genügen, wenn hier die Hauptergebnisse mit wenigen Strichen gezeichnet werden.

Wenn man die Magnesia, die Alkalien und andere untergeordnete Bestandteile unberücksichtigt läßt, so erscheint der Portlandzement als ein Vierstoffsystem aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd. Die wissenschaftliche Bearbeitung solcher Vierstoffsysteme ist sehr schwierig, weil das Hilfsmittel der graphischen Darstellung in einer Ebene auf Vierstoffsysteme nicht mehr angewandt werden kann, man sich vielmehr bei der Einordnung quarternärer Systeme eines Tetraeders bedienen muß. Zwar hat es nicht an Versuchen gefehlt, das Tetraeder auf eine Ebene zu projizieren — Darstellung eines Vierstoffsystemes im Parallelogramm nach SPINDEL; Projektion des Tetraeders auf eine Tetraeder- oder Würfelfläche nach v. PHILIPSBORN —; doch konnte mit solchen Hilfsmitteln nicht jene Einfachheit erreicht werden, mit der die Dreistoffsysteme in einer Ebene dargestellt werden können. Infolgedessen hat man zumeist versucht, den Portlandzement nicht als Vierstoffsystem, sondern als Dreistoffsystem zu begreifen; hierzu war es erforderlich, einen der Hauptbestandteile zu vernachlässigen, und so hat man denn meistens das Eisenoxyd entweder ganz unberücksichtigt gelassen oder Eisenoxyd und Tonerde zusammen als Sesquioxyde der Betrachtung zugrunde gelegt.

Für die Darstellung von Dreistoffsystemen bedient man sich eines Dreieckdiagramms, welches dadurch entsteht, daß man den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (Abb. 284) die reinen Stoffe, hier also Kalk, Kieselsäure und Sesquioxyde, zuweist, auf jede der drei Seiten die binären Systeme aus je zwei Bestandteilen und in das Innere des Dreiecks die ternären Systeme aus je drei Bestandteilen einträgt. In Abb. 284 sind durch zwei Parallelen diejenigen Systeme umgrenzt, bei denen der hydraulische Modul zwischen 1,70 und 2,45 liegt, während die beiden von der Kalkecke ausgehenden Strahlen das Gebiet der Systeme mit einem Silicatmodul zwischen 1,20 und 5,00 herausschneiden. Das kleine Feld, das von den vier gestrichelten Linien umschlossen wird und das man zweckmäßigerweise durch die eingezeichnete Ellipse abrundet, ist also dasjenige Gebiet, in welches die Portlandzemente innerhalb unseres Dreistoffsystems fallen. Es ist interessant, wie klein dieses Feld im Vergleich zu dem ganzen Dreieck ist, obwohl es alle und also auch recht extrem zusammengesetzte Spielarten des Portlandzementes umfaßt.

Nachdem man etwa um 1880 erkannt hatte, daß der Portlandzement jedenfalls keine einheitliche chemische Verbindung ist, hat man zunächst durch mikroskopische Untersuchung zahlreicher Portlandzemente zu ermitteln versucht, welche Mineralbestandteile im Portlandzementklinker vorkommen können. Als erster hat LE CHATELIER (Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques) das mikroskopische Bild des Portlandzementklinkers beschrieben; seine Beobachtungen wurden 10 Jahre später durch den Schweden TÖRNEBOHM (Petrographie des Portlandzements) bestätigt. TÖRNEBOHM bezeichnete die verschiedenen Mineralien, die von LE CHATELIER und ihm beobachtet waren, als Alit, Belit, Celit, Felit und glasige Grundmasse. Kurz vor dem Kriege sind diese Untersuchungen durch den Deutschrussen V. GLASENAPP (Zementprotokoll **1913**, 313 ff.) fortgesetzt worden, und in neuester Zeit haben uns GUTTMANN und GILLE eine vollständige Beschreibung aller in Dünnschliffen von Portlandzementklinkern auftretenden Mineralbestandteile gegeben und festgestellt, daß im ganzen neun Mineralbestandteile auftreten können; von ihnen dürften aber nur 4 Bestandteile, nämlich Alit, Belit, Celit und die meistens dunkel gefärbte glasige Grundmasse, von technischer Bedeutung sein.

Der wichtigste Bestandteil des Portlandzementklinkers ist der Alit, ein Mineral von starker Lichtbrechung, schwacher Doppelbrechung und optisch negativem Charakter; er kommt in allen Portlandzementklinkern vor, u. zw. in umso größeren Mengen, je kalkreicher der Klinker ist; deswegen wird der Alit als der wesentliche Träger der hydraulischen Erhärtung angesehen. In kalkärmeren Klinkern beobachten wir neben Alit das Auftreten von Belit, u. zw. umso mehr, je weiter der Kalkgehalt herabgeht. Der Belit besitzt ebenfalls starke Lichtbrechung; er unterscheidet sich vom Alit durch seine starke Doppelbrechung und seinen optisch positiven Charakter. In allen Klinkern beobachtet man Formen des Celites, wobei der Celit als ein Sammelbegriff für die dunkel gefärbten, teils krystallinen, teils amorphen Klinkerbestandteile anzusehen ist, zu welch letzteren wir auch die glasige Grundmasse rechnen. Soweit der Celit krystallisiert ist, besitzt er starke Lichtbrechung und starke Doppelbrechung, Eigenschaften, die sich indessen wegen der sehr dunklen Farbe der Celite nur in sehr dünnen Schliffen beobachten lassen.

Die Bildung dieser Klinkermineralien vollzieht sich in der Weise, daß sich schon bei niederen Temperaturen und schon unterhalb der Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonates in einem Temperaturgebiet von etwa 700–1200° Verbindungen des Kalkes mit Kieselsäure und Tonerde bilden, die man als Leichtbrandverbindungen bezeichnet und auf deren Gegenwart die hydraulischen Eigenschaften der ungesinterten Bindemittel zurückzuführen sind. Bei etwa 1250–1270° beginnt die Masse infolge des Auftretens einer flüssigen Phase zu erweichen, und mit Erreichung dieser Temperatur setzt jene Bildung der Klinkermineralien ein, die wir als Sinterung bezeichnen. Das Auftreten der flüssigen Phase ist auf das Entstehen einer eutektischen Schmelze als Folge der Vereinigung von Kalk und Eisenoxyd zurückzuführen, und die eutektische Schmelze schafft die Voraussetzung für die Klinkerbildung; in ihr lösen sich die vorgebildeten kalkarmen Verbindungen und die noch vorhandenen Reste freien Kalkes allmählich auf, treten miteinander zu sehr kalkreichen Verbindungen zusammen und krystallisieren alsdann als fertig gebildete Klinkermineralien aus. So einfach diese Erklärung des Sinterungsvorganges anmutet, so groß sind die Schwierigkeiten, die einer exakten wissenschaftlichen Behandlung entgegenstehen, und es kann daher für ein näheres Studium dieser vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus so hoch interessanten Dinge nur auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

Über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Klinkermineralien kann Aufschluß weder durch die mikroskopische Untersuchung noch durch die Bruttoanalyse des Portlandzementklinkers gewonnen werden; eine Trennung der Klinkermineralien ist aber wegen ihrer außerordentlichen Kleinheit bisher nicht gelungen, wenn auch ganz neuerdings GUTTMANN und GILLE einer solchen Trennung nahe gekommen sind. Will man sich über den Aufbau der einzelnen Klinkermineralien ein Bild machen, so bleibt man vorläufig auf den Weg der Kombination angewiesen. Hierzu ist es nötig, zu wissen, welche Verbindungen aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd denn überhaupt aus einer Rohmischung von der Zusammensetzung des Portlandzementklinkers entstehen können. Unser heutiges Wissen zu dieser wichtigen Frage verdanken wir vor allem den mit größten Mitteln durchgeführten Untersuchungen der amerikanischen Forscher SHEPHERD, RANKIN, WRIGHT u. a. (*Ztschr. anorgan. Chem.* 92, 213 [1915]) und der deutschen Forscher NACKEN, DYCKERHOFF und JAENECKE. Heute kann als feststehend gelten, daß es 3 aus dem Schmelzfluß krystallisierende Calciumalumniate gibt, nämlich solche von der Zusammensetzung CaO, Al_2O_3; 5 CaO, 3 Al_2O_3 und 3 CaO,

Al_2O_3; von diesen 3 Verbindungen kommt für den Aufbau des normalen Portlandzementklinkers nur das Tricalciumaluminat in Betracht. Von den Silicaten können aus dem eigenen Schmelzfluß nur die Verbindungen CaO, SiO_2 und 2 CaO, SiO_2 krystallisieren. Auf festem Wege bildet sich aber auch ein Tricalciumsilicat, 3 CaO, SiO_2, von dem wir als äußerst wahrscheinlich annehmen müssen, daß es auch aus der Sinterschmelze des Portlandzementklinkers krystallisieren kann. Aus Eisenoxyd und Kalk sind 2 Verbindungen möglich, denen die Formeln CaO, Fe_2O_3 und 2 CaO, Fe_2O_3 zukommen. Beide Verbindungen sind unzersetzt schmelzbar; für den Aufbau des Portlandzementklinkers kommt nur die kalkreichere in Betracht. Von den ternären und quarternären Verbindungen können nach unserem heutigen Wissen nur 2 bei dem Aufbau des Portlandzementklinkers eine Rolle spielen, u. zw. der Jaeneckeit von der Formel 8 CaO, Al_2O_3, 2 SiO_2 und die Verbindung 4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3. Während die letztgenannte Verbindung durch die amerikanische Forschung sichergestellt ist, gehören das Tricalciumsilicat und der Jaeneckeit heute noch zu den umstrittenen Verbindungen; der Berichterstatter nimmt die Existenzfähigkeit beider Verbindungen für seine folgenden Betrachtungen an.

Über die Frage, wie die vorbeschriebenen Verbindungen am Aufbau der Klinkermineralien beteiligt sind, gehen die Meinungen heute noch auseinander. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß der Alit eine isomorphe Mischung aus Tricalciumsilicat und Jaeneckeit ist, daß der Belit aus Dicalciumsilicat in Mischung mit einem kalkreichen Aluminat und Dicalciumferrit besteht, und daß der Celit als eine Mischungsreihe aus der Verbindung 4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 und Dicalciumferrit angesehen werden muß. Berücksichtigt man nun, daß der Belit nur in kalkärmeren Portlandzementen vorkommt, in den kalkreichen, d. h. den besten, Portlandzementklinkern aber fehlt, und die letzten praktisch nur aus Alit und Celit bestehen, so ergeben sich für diese beiden Bestandteile folgende Formeln: Alit = Tricalciumsilicat + Jaeneckeit; Celit = 4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 + Dicalciumferrit.

Da man nun rechnerisch den Jaeneckeit als eine Verbindung aus Tricalciumsilicat und (hypothetischem) Dicalciumaluminat und die Verbindung 4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 als eine Verbindung aus Dicalciumferrit und (hypothetischem) Dicalciumaluminat auffassen kann, so ergibt sich als letzter Schluß für den Aufbau des idealen Portlandzementklinkers, daß er als ein System aus Tricalciumsilicat, (hypothetischem) Dicalciumaluminat und Dicalciumferrit angesehen werden muß, wobei diese Verbindungen nicht einzeln auftreten, sondern in der geschilderten Weise zunächst ternäre Verbindungen bilden und sich als solche in Mischungsreihen wechselnder Zusammensetzung zu den einzelnen Klinkermineralien vereinigen. S. auch H. Kühl, Die Zementmoduln, *Tonind.-Ztg.* **1930**, 389. – L. T. Brownmiller and R. H. Bogue, The X-ray method applied to a study of the constitution of Portl. Cem., Am. Journ. Sc. Fifth Ser. Vol. XX (1930) Nro. 118. – J. Weyer, Der Verlauf der Reaktion von Kaolin und Kalk bei statischer Erhitzung. Diss. Kiel 1930; *Zement* **1931**, Nro. 3, Nro. 5.

Die Fabrikation des Portlandzements. Die Herstellung des Portlandzements zerfällt in 3 Hauptabschnitte: die Aufbereitung der Rohmischung, das Brennen des Klinkers aus der Rohmasse und das Mahlen des fertigen Zements aus dem gebrannten Klinker.

Aufbereitung der Masse. Das Ziel der Aufbereitung bildet immer die Herstellung einer innigen Mischung von Kalk und Ton, welche einer ganzen Reihe von Bedingungen in chemischer und physikalischer Hinsicht genügen muß. In chemischer Beziehung muß die Mischung so beschaffen sein, daß aus ihr durch den Brennprozeß ein Portlandzement von möglichst idealer Zusammensetzung hervorgehen kann. Nachdem wir festgestellt haben, daß als rechnerische Bausteine für den idealen Portlandzement die 3 Verbindungen Tricalciumsilicat, (hypothetisches) Dicalciumaluminat und Dicalciumferrit in Betracht kommen, bietet uns diese Kenntnis den Schlüssel für die Berechnung einer idealen Rohmischung aus einem kalkreichen (kalkigen) und einem kalkarmen (tonigen) Bestandteil, wenn ihre analytische Zusammensetzung bekannt ist. Bezeichnet x die Menge Kalkstein, welche mit 1 Teil Ton zu vereinigen ist, so ergibt sich der Wert von x aus folgender Gleichung:

$$x = -\frac{2{,}8\,SiO_2 + 1{,}1\,Al_2O_3 + 0{,}7\,Fe_2O_3 - CaO \text{ (für Ton)}}{2{,}8\,SiO + 1{,}1\,Al_2O_3 + 0{,}7\,Fe_2O_3 - CaO \text{ (für Kalkstein)}}$$

Wenn in diesem Bruch im Zähler die Analysenwerte der tonigen und im Nenner die Analysenwerte der kalkigen Komponente eingesetzt werden, so ergibt die Ausrechnung des Bruches ohne weiteres die „richtige“ Rohmischung. Diese aus der Theorie abgeleitete Formel setzt voraus, daß die fabrikatorischen Einrichtungen ideal sind oder wenigstens dem Ideal nahekommen. Je weniger vollkommen eine Zementfabrik eingerichtet ist, desto weiter muß sie mit dem Kalkgehalt ihrer Rohmischung unter der durch den Wert von x gekennzeichneten theoretischen Höchstgrenze bleiben – ja, der Abstand zwischen Theorie und Praxis kann geradezu als Maßstab für die Leistungsfähigkeit einer Zementfabrik gewertet werden.

Durch die mitgeteilte Formel für x wird der Kalkgehalt der Rohmischung jeweils dem Hydraulefaktorenverhältnis der Rohstoffe angepaßt, wobei aber das Verhältnis der Hydraulefaktoren zueinander noch dem Zufall überlassen bleibt. Je nach der Art der Rohstoffe ergeben sich so kieselsäurereiche oder kieselsäurearme Zemente und bei den letzteren wieder Zemente, die hoch in der Tonerde, und solche, die hoch im Eisenoxyd stehen. Durch die Beziehungen der Hydraulefaktoren untereinander sind die Eigenschaften der Zemente zunächst generell bedingt, insofern als kieselsäurereiche Zemente meist etwas träge erhärten, aber hohe Festigkeiten erreichen, kieselsäurearme Zemente bei hoher Anfangsfestigkeit in den späteren Festigkeitszahlen meist etwas zurückbleiben. Je nach ihrem Gehalt an Tonerde und Eisenoxyd unterscheiden sich dann wieder die kieselsäurearmen Zemente besonders durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe.

Da die allgemeine Erfahrung gelehrt hat, daß die Erreichung hoher Anfangsfestigkeit, auf die heute von der Bauwelt besonderer Wert gelegt wird, nicht nur vom Kalkgehalt, sondern auch von dem wechselseitigen Verhältnis der Hydraulefaktoren abhängig ist, so hat man neuerdings verschiedene Verfahren vorgeschlagen, die einesteils auf eine Erhöhung des Kieselsäuregehaltes, andererseits auf eine Senkung des Kieselsäuregehaltes unter passender Abstimmung von Tonerde und Eisenoxyd gegeneinander hinzielen. Unter diesen Gesichtspunkten erweist es sich oft als notwendig, zu den beiden Hauptrohstoffen — der kalkigen und der tonigen Komponente — noch korrigierende Zuschläge hinzuzufügen; diese Zuschläge können, wenn es an Kieselsäure fehlt, aus sehr fein gemahlenem Sand und, wenn es an Sesquioxyden fehlt, aus Bauxit oder Eisenverbindungen, wie Kiesabbrand, Eisenerz u. dgl., bestehen. Wir werden in der folgenden Besprechung des Fabrikationsvorganges wiederholt Gelegenheit haben, auf die Bedeutungen einer solchen Hydraulefaktorenabstimmung zurückzukommen.

Während durch 9 Jahrzehnte die Zementindustrie als Ausgangsstoff für die Herstellung des Portlandzementes nur das Calciumcarbonat benutzte, ist hierin mit dem Kriege ein Wandel eingetreten, indem wir jetzt neben dem Portlandzement aus Kalkstein (oder Mergel) auch einen Portlandzement aus Gips kennen. Diese Entwicklung wurde dadurch herbeigeführt, daß in Deutschland wegen des Ausbleibens ausländischer Schwefelkiese ein schwerer Mangel an Rohstoffen für die Schwefelsäurefabrikation eintrat. Dieser Mangel wurde durch die Heranziehung des Calciumsulfats behoben. Bei Anwendung genügend hoher Temperaturen zerfällt das Calciumsulfat unmittelbar nach der Gleichung $CaSO_4 = CaO + SO_2 + O - 116{,}36\ Cal.$ Diese Reaktion ist indessen praktisch nicht verwendbar, weil das Temperaturgebiet zu hoch, etwa bei 1590^0, liegt. Mischt man dem Gips aber die äquivalente Menge Kohlenstoff bei, so erfolgt der Zerfall bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, etwa 800^0, nach folgendem Reaktionsschema: $CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + CO - 87{,}36\ Cal.$ Schon vor dem Kriege versuchte BASSET in Frankreich diese Reaktion zum Ausgang für die Herstellung von Portlandzement neben Schwefelsäure zu verwenden; er gelangte aber nicht zum Ziele, weil die Reaktion bei Anwendung molekularer Mengen von Gips und Kohlenstoff nicht störungslos verläuft; der aus dem Reaktionsgemisch unter Zusatz von Ton entstehende Klinker enthält regelmäßig beträchtliche Mengen von Calciumsulfid. Erst durch das *D. R. P.* 388 849 (*Bayer*) wurde gezeigt, daß der Gehalt des Klinkers an Calciumsulfid hinreichend niedrig bleibt, wenn an Stelle der theoretisch erforderlichen Kohlenstoffmenge nur ungefähr die Hälfte zugesetzt und die trocken aufbereitete Mischung in leicht oxydierendem Feuer gebrannt wird. Die technische Ausführung des Verfahrens ist, abgesehen von der Zumischung von Kohle zum Rohmehl, die gleiche wie bei der Herstellung von Portlandzement aus Calciumcarbonat; man erhält neben dem Portlandzementklinker ein Abgasgemisch mit $6-7\%\ SO_2$, das unmittelbar der Schwefelsäurefabrik zugeführt werden kann (s. MÜLLER, Über das Gips-Schwefelsäure-Verfahren von *Bayer*, s. *Ztschr. angew. Chem.* **39**, 169 [1926] sowie Schwefeldioxyd).

Wie in chemischer Beziehung, so muß die Rohmischung der Zementbestandteile auch in physikalischer Beziehung gewisse Voraussetzungen erfüllen, insofern als die Masse gleichmäßig fein und ihre Mischung von so vollkommener Innigkeit sein muß, daß die chemische Zusammensetzung nicht nur im großen Durchschnitt, sondern bis in die kleinsten Teile hinein „richtig“ ist, so daß also gewissermaßen neben jedem kleinsten Kalkteilchen die für die Reaktion im Feuer bestimmten Mengen an Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd in der Rohmischung eingelagert sind.

Der praktische Weg zur Herstellung der Rohmischung, welche als ein disperses System der Komponenten ineinander anzusehen ist, besteht immer in einem gemeinsamen Feinmahlen der Komponenten. Die Art, in der dieser Mahlprozeß durchgeführt wird, ist bestimmend für den ganzen Charakter der Aufbereitung; wir unterscheiden 2 Hauptverfahren: das Trockenverfahren und das Naßverfahren.

Geschichtliches. Die Aufbereitung der Rohstoffe ist zu allen Zeiten ein Spiegelbild des Standes der Mahltechnik gewesen. Es hat Zeiten gegeben, in denen man ganz ausgesprochen weiche Rohstoffe, wie Kreide und Ton, bevorzugte, und erst später hat man gelernt, auch harte Rohstoffe in die Portlandzementrohmischung einzuführen. Solange man für das Feinmahlen harter Beimengungen keine geeigneten Mahlmaschinen besaß, mußte man solche „Verunreinigungen“ aus den der Zerkleinerung zugänglichen weichen Rohstoffen entfernen. Dies war im Großbetrieb nur durch Schlämmen möglich. So sehen wir, daß in den ältesten Zementfabriken das Naßverfahren in der Form des Dünnschlammverfahrens herrschte. Da die Durchführung dieses Verfahrens teuer und umständlich ist, so ist das Dünnschlammverfahren heute aus der Industrie verschwunden. Es lag nahe, den entgegengesetzten Weg zu betreten und die Rohstoffe so zu verarbeiten, wie sie aus dem Bruch oder aus der Tongrube kommen, d. h. im erdfeuchten Zustande. Dieses Verfahren des Verknetens der erdfeuchten Rohstoffe ist als BERGGREEN-Verfahren bekannt geworden; es hat bisher zu Erfolgen nicht geführt, weil es unmöglich ist, feuchte Massen so innig miteinander zu verkneten, daß die für die Zementrohmischung notwendige Homogenität erreicht wird. Daher folgt auf das Naßverfahren das Trockenverfahren, bei welchem die Rohstoffe zunächst getrocknet und dann staubfein miteinander vermahlen werden. Vielfach hat es indessen Übergänge zwischen Naßverfahren und Trockenverfahren gegeben, welche man als Halbnaßverfahren bezeichnete. Bei diesem Halbnaßverfahren wurde zumeist der Kalkstein trocken vermahlen und der Ton zu einem dünnflüssigen Schlamm verarbeitet. Dann wurde Schlamm und Mehl miteinander vermischt, wobei man die Entstehung einer ziegelrechten Masse anstrebte. Auch das Halbnaßverfahren ist heute nahezu vollständig verschwunden, und an seine Stelle ist neben dem Trockenverfahren das Dickschlammverfahren getreten, bei welchen die Rohstoffe unter Zugabe von geringen Wassermengen so miteinander vermahlen werden, daß ein dicker, gerade noch pumpbarer Schlamm entsteht.

Ob man für die Aufbereitung der Zementrohstoffe von den beiden heute allein noch in Betracht kommenden Arbeitsmethoden das Trockenverfahren oder das Naßverfahren wählen soll, hängt ganz von den örtlichen Verhältnissen ab und ist oft schwer zu entscheiden, zumal da die Wahl des Aufbereitungsverfahrens in gewisser Weise auch schon für die Wahl des Brennverfahrens bestimmend ist, insofern als der Dickschlamm nur in Drehöfen, die trocken aufbereitete Masse aber sowohl in Schachtöfen als auch in Drehöfen gebrannt werden kann.

Bei allen Formen der Aufbereitung besteht die eigentliche Arbeitsleistung in der Zerkleinerung der Rohstoffe, und schon hieraus erhellt, daß in einer Zementfabrik die maschinelle Einrichtung zu einem sehr erheblichen Teil aus Zerkleinerungsmaschinen besteht. Berücksichtigt man nun weiter, daß auch für die Feinmahlung des gebrannten Klinkers zu Zement und bei Fabriken mit Drehöfen für die Feinung der Kohle abermals Zerkleinerungsmaschinen erforderlich sind, so sieht man, daß die Zementindustrie so recht das Gebiet der Hartzerkleinerung ist. Dieser überragenden Bedeutung der Zerkleinerungsmaschinen für die Zementindustrie soll dadurch Rechnung getragen werden, daß sie hier im Zusammenhange vorweg besprochen werden, bevor auf die einzelnen Zweige des Fabrikationsprozesses und die Verwendung der Zerkleinerungsmaschinen eingegangen wird.

Zerkleinerungsmaschinen.

Die große Mannigfaltigkeit der Zerkleinerungsmaschinen läßt sich am besten nach dem Grade der Zerkleinerung ordnen, der jeweils mit ihnen erreicht wird. Wir unterscheiden demnach: Vorzerkleinerungsmaschinen, Schrotmühlen und Feinmühlen.

Zu den wichtigsten Vorzerkleinerungsmaschinen (s. Zerkleinerung), denen man auf Zementwerken begegnet, zählen die Steinbrecher (Backenbrecher, Bd. I,

764, Abb. 257), die Kegelbrecher (Kreisel- und Rundbrecher, Bd. I, 764, Abb. 248), die Hammerbrecher und die Brechwalzwerke. Die modernste Vorzerkleinerungsmaschine ist zweifellos der Hammerbrecher, eine Maschine, bei welcher an einer in einem Gehäuse schnell umlaufenden Welle kräftige Hammer befestigt sind, welche das einfallende Gut durch ihre Schlagwirkung zertrümmern. In Abb. 285 ist ein solcher Hammerbrecher in der Bauart der Firma G. POLYSIUS, Dessau, Zetbrecher, abgebildet. Ganz ausgezeichnet hat sich auch der Doppelhammerbrecher des AMME-LUTHER-WERKES der MIAG bewährt, eine als Titanbrecher bezeichnete Maschine von sehr großer Leistungsfähigkeit, die in Bd. VI, S. 325, Abb. 110 (Kaliindustrie) im Schnitt dargestellt ist. Nur haben die in der Zementindustrie benutzten Brecher nicht Einzelhämmer, sondern 4 Hämmer, die kreuzartig angeordnet sind. Vielfach schließt sich an diese Maschinen ein kräftiges Walzwerk, das oft mit Stachel- oder Rippenwalzen ausgerüstet wird; zuweilen und besonders bei weicheren Rohstoffen begegnen wir dem Brechwalzwerk auch als selbständiger Vorzerkleinerungsmaschine; in Abb. 286 ist ein solches besonders kräftig gebautes Brechwalzwerk der FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg, zu erkennen.

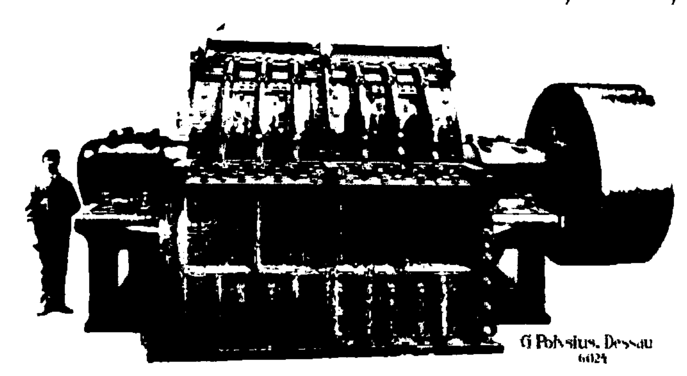


Abb. 285. Hammerbrecher (Zetbrecher) von G. POLYSIUS, Dessau.

Die Walzwerke bilden als Feinwalzwerke bereits den Übergang zu den Schrotmaschinen; zu ihnen gesellen sich neben älteren Maschinen, wie Kollergängen, Mahlstühlen, Walzenstühlen u. dgl., die Ringwalzenmühlen und vor allem die Kugelmühlen (Bd. I, 765/67, Abb. 250, 251, 252). Es sei hier nur erwähnt, daß die Kugelmühle für die Aufgaben der Zementindustrie in speziellen Ausführungsformen gebaut wird, von denen der Zementor (G. POLYSIUS, Dessau) und der Kominor (F. L. SMIDTH, Kopenhagen) genannt sein mögen. Die Hammermühlen sind die kleineren Geschwister der Hammerbrecher; sie teilen mit ihnen das Zerkleinerungsprinzip, liefern aber ein feineres Korn als die Hammerbrecher. Die Ringwalzenmühlen endlich haben ihr Hauptverwendungsgebiet in der Kohlenmüllerei, weswegen sie später zusammen mit anderen, vorzugsweise der Kohlenmüllerei dienenden Maschinen besprochen werden sollen.

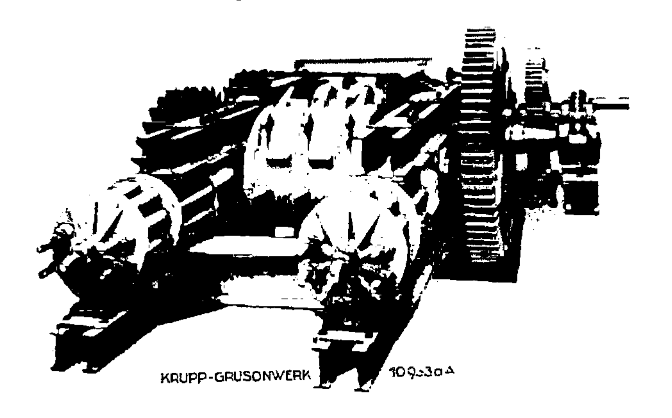
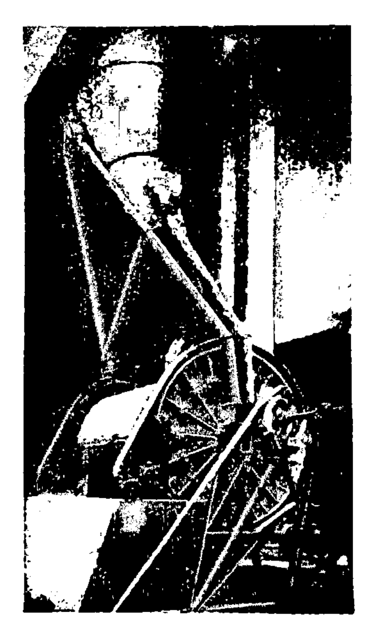


Abb. 286. Brechwalzwerk der FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg.

Auf die Schrotmühlen folgen die Feinmahlapparate; sie zerfallen in Maschinen, bei denen das fertig gefeinte Gut aus dem Mahlprozeß entfernt wird, und in Maschinen, bei denen das Gut ohne Separation als Ganzes bis auf die verlangte Feinheit vermahlen wird.

Die Feinmahlanlagen der ersten Gruppe, also die Mühlen mit Separation, lehnen sich eng an die Schrotmaschinen an, insofern als jede Schrotmühle zur Feinmühle wird, wenn das beim Schroten regelmäßig mitentstehende feine Korn aus dem geschroteten Gut abgeschieden und die verbleibenden Grieße so oft und so lange der Schrotmaschine immer wieder zugeführt werden, bis auch das letzte Korn auf die verlangte Feinheit gebracht ist. Da man sich in modernen Anlagen statt der früher gebräuchlichen Siebe für die Separation des zunächst geschroteten Gutes nur noch der Windsichtung bedient, so besteht eine solche „Feinmahlanlage mit Separation" stets aus einer Kombination von Schrotmaschine und Windsichter. In den Einzelausführungen herrscht eine große Mannigfaltigkeit, namentlich hinsichtlich der besonderen Bauart, die die Schrotmaschinen, vornehmlich die Kugelmühlen und ähnlich gebaute Trommelmühlen, erfahren, wenn sie in Verbindung mit einem Windsichter als Feinmahlmaschine arbeiten sollen. Als bekannteste Konstruktion seien erwähnt die Doppelhartmühle (Abb. 287, GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern), die Ergomühle (AMME-LUTHER, Braunschweig), die Orionmühle (ALPINE MASCHINENFABRIK, Augsburg), die HUMBOLDT-Mühle und die MANSTÄDT-Mahlgruppe (beide: HUMBOLDT, Köln-Kalk).


Abb. 287. Windsicht-Mahlaggregat (Doppelhartmühle) von GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern.

Zu den älteren Feinmahlmaschinen ohne Separation gehören vor allem die Mahlgänge, welche in den verschiedensten Formen gebaut wurden, aber nur noch selten anzutreffen sind. An ihre Stelle sind in der Rohmehl- und Zementmüllerei die Rohrmühlen aller Art getreten. Die Rohrmühle ist eine besonders einfache Maschine, insofern als sie nur aus einer einfachen langgestreckten Trommel besteht, welche um ihre Längsachse rotiert und mit einer als Mahlkörper wirkenden Füllung versehen ist. Die Füllung überstürzt sich bei der Umdrehung der Trommel und führt durch die dabei entstehende Schlag- und Reibwirkung die Zerkleinerung des am einen Ende aufgegebenen und langsam durch die Trommel hindurchwandernden Gutes herbei. Die Rohrmühle wird in zahlreichen Ausführungsformen von fast allen Mühlenbaufirmen geliefert, teilweise unter besonderem Namen, wie Finitor (FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg), Danamühle (F. L. SMIDTH, Kopenhagen). Wenn auch heute die Rohrmühle noch weit verbreitet ist, so steht sie doch im Begriff, einem neuen Maschinentyp zu weichen, der Verbundmühle. Bei der Verbundmühle sind Schrot- und Feinmahlapparat — also die alte Kugelmühle und die alte Rohrmühle — zu einer einzigen Maschine vereinigt, welche demgemäß aus zwei Kammern besteht, der Vorschrotkammer und der Feinmahlkammer. Die Durchbildung der Verbundmühle hat viel Arbeit gekostet, weil in einer Maschine zwei ganz verschiedene Aufgaben zu bewältigen sind und weil die Lösung nur auf dem Wege des Kompromisses gefunden werden konnte. Auch die Verbundmühlen sind vielfach mit besonderen Namen belegt worden, so als Combinator (AMME-LUTHER, Braunschweig), als Solomühle (G. POLYSIUS, Dessau), als Unidanmühle (F. L. SMIDTH, Kopenhagen), als Molitor-Verbundmühle (LÖHNERT, Köln) und als Rekordmühle (C. v. GRUEBER, Berlin). Die Erkenntnis, daß es für die Erreichung bester Mahlwirkung nicht genügt, den Mahlprozeß in zwei Stufen — Schroten und Feinmahlen — zu zerlegen, sondern daß zweckmäßigerweise eine Drei- oder Vierteilung vorgenommen wird, hat zur Schaffung der Mehrkammermühlen geführt; sie sind bei manchen Konstruktionen mit be-

weglichen Zwischenwänden ausgerüstet, so daß die Mühle je nach der Eigenart der Rohstoffe eingestellt werden kann. Der Aufgabe, die der einzelnen Kammer zufällt, müssen Panzerung und Mahlkörper angepaßt werden. Ohne auf die Einzelheiten einzugehen, sei erwähnt, daß man die ersten Kammern gewöhnlich mit Stahlpanzer und Stahlkugelfüllung versieht, während die letzte Kammer häufig,

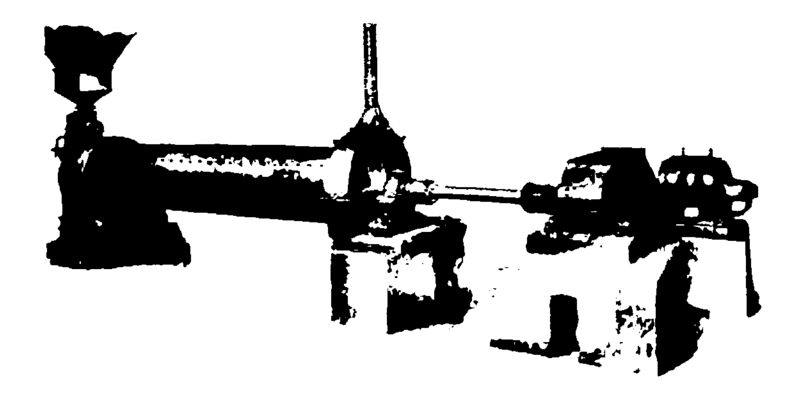


Abb. 288. Mehrkammer-Verbund-Rohrmuhle mit Centra-Antrieb, FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg.

wenn auch nicht immer, mit Silexfutter und Flintsteineinfüllung ausgerüstet wird. Die früher allgemein gebräuchlichen Kugeln hat man neuerdings vielfach durch kantige und spiralförmige Mahlkörper ersetzt, von denen die Cylpebs, die Helipebs und die Spirolen (G. POLYSIUS, Dessau) genannt sein mögen. Der Antrieb erfolgt häufig durch einen auf die Mühle aufgenieteten Zahnkranz. Sehr bewährt hat sich der Centra-Antrieb der FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg, bei welchem die Mühle an der Stirnwand angetrieben wird; sie entnimmt die Kraft einem Übersetzungsgetriebe, das sich meist — vor Staub geschützt — in einem besonderen Raum befindet. In Abb. 288 ist eine solche Mehrkammermühle mit Centra-Antrieb dargestellt.

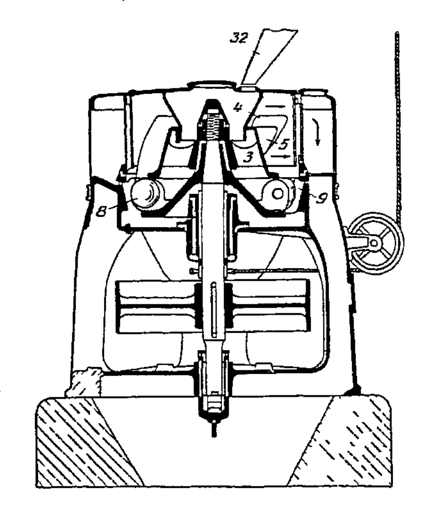


Abb. 289. Roulette; AMME-LUTHER-WERK, Braunschweig.

Die Zementindustrie verwendet Mahlmaschinen nicht nur für Rohmehl und Zement, sondern auch zur Gewinnung des Kohlenstaubes für die Beheizung der Drehöfen. Vielfach dienen diesem Zweck die bereits besprochenen Maschinen; daneben gibt es eine Anzahl von Spezialkonstruktionen, die man zwar auch in der Zement- und in der Rohmühle benutzt hat und wohl auch noch benutzt, die aber infolge ihres Mahlprinzips für die Kohlenmüllerei besonders geeignet sind. Es sind dies schnell laufende Maschinen, bei denen die Zerkleinerung mehr durch Reibung als durch Schlag bewirkt wird; genannt seien die Ringwalzenmühlen, die Pendelmühlen und die Kugelrollmühlen, die sämtlich aus Amerika zu uns gekommen sind.

Die Ringwalzenmühle (Bd. IV, 31, Abb. 39) wird jetzt auch in Deutschland von verschiedenen Firmen gebaut. Das Mahlprinzip beruht auf der Druckwirkung dreier Walzen, welche durch Federkraft von innen gegen einen vertikal umlaufenden Mahlring gedruckt werden; durch Kombination mit einer Windsichtanlage wird die zunächst als Schrotmaschine wirkende Muhle zu einer Feinmahlmaschine. Eine eigenartige Weiterbildung hat das Prinzip der Ringwalzenmuhle in der Löschemühle gefunden, bei welcher der Ring und die Mahlwalzen um vertikale Achsen rotieren, wodurch die Möglichkeit geschaffen wird, das Feine durch einen Luftstrom unmittelbar aus der Mühle auszutragen.

Das Mahlprinzip der Pendelmühlen beruht auf der reibenden Wirkung einer oder mehrerer (bis zu 6) in einer Mahlschüssel rotierender Mörserkeulen, welche durch die Zentrifugalkraft gegen die Wandung der Mahlschüssel gedrückt werden. Von den bekanntesten Ausführungsformen erwähnen wir die GRIFFIN- und die GIGANT-Mühle (1 Pendel), die Mörser- (RHEIN. MASCHINENFABR G.M.B.H., Neuß, Bd. IV, 31, Abb. 38), die Schwungwalzen- (KAMPNAGEL, Hamburg) und die BRADLEY-Mühle (2 oder 3 Pendel) sowie endlich die in Amerika sehr verbreitete HUNTINGTON-Mühle (4 Pendel).

Auch die Kugelrollmühlen beruhen auf dem Prinzip der Fliehkraft, nur daß an die Stelle des Pendels eine oder mehrere in einer kreisförmigen Bahn rotierende, schwere Stahlkugeln die Zerkleinerung bewirken. Die bekanntesten Typen der Kugelrollmühlen sind die Fullermühlen (CLAUDIUS PETERS, Hamburg) und die Roulette (AMME-LUTHER-WERK, Braunschweig); letztere ist in Abb. 289 dargestellt. Durch das Drehkreuz *3* werden die Stahlkugeln *8* in Umlauf versetzt, die das durch die Aufgabevorrichtung *32* zugeführte vorzerkleinerte Material ergreifen und es gegen den Mahlring *9* drücken und hier zermalmen. Zur Entfernung des in der Mahlbahn sich bildenden Feinen ist das Drehkreuz *3* mit Ventilatorflügeln *4, 5* ausgerüstet, welche mittels des von ihnen erzeugten Luftstroms das Feinmehl heben und es gegen ein oberhalb der Mahlbahn angebrachtes Sieb schleudern, wobei das Feine fortgeht, während die Grieße in die Mahlbahn zurückfallen.

Alle Zerkleinerungsmaschinen erfordern für einen regelmäßigen Gang die gleichmäßige Zufuhr des Mahlgutes. Diese wird durch geeignete Aufgabeapparate erreicht, welche auf den verschiedensten Arbeitsprinzipien beruhen. Erwähnt seien Stangenroste und Plattentransporteure für das Heranbringen groben Gesteins an die Brecher, Rüttelschuh-, Drehtisch- und Kolbenspeiser für die Zuführung von bereits zerkleinertem Gut.

Trockenverfahren.

Der Gang beim Trockenverfahren ist gewöhnlich der, daß die aus dem Bruch kommenden Rohstoffe, Kalkstein und Ton oder Kalkmergel und Tonmergel, zunächst jeder für sich, gröblich zerkleinert und getrocknet werden; dann erst werden beide Rohstoffe für den weiteren Verlauf des Fabrikationsprozesses zusammengebracht. Das in der Vorzerkleinerungsanlage hinreichend gefeinte Material gelangt in die Trockenapparate, von denen in modernen Zementfabriken nur noch die Trockentrommeln von Bedeutung sind. Derartige Trockentrommeln bestehen aus geneigt gelagerten eisernen Trommeln, welche in Mauerwerk eingebettet und mit Schaufelwerken in ihrem Innern ausgerüstet sind; diese Schaufeln heben das zu trocknende Gut bei der Umdrehung und sorgen so für seine kräftige Durchmischung. Die Heizgase, welche auf einem Rost erzeugt werden, durchstreifen die Trommel, während das zu trocknende Gut meist nach dem Prinzip des Gegenstromes mit den Heizgasen in Berührung kommt.

In größeren Zementfabriken gelangen die getrockneten Rohstoffe mittels automatischer Fördereinrichtungen, als welche besonders Förderschwingen in Gebrauch sind, zu der Wiegestation, wo sie in automatischen Waagen nach Maßgabe ihrer Zusammensetzung zusammengewogen und den Vorratsbehältern vor der Rohmühle zugeführt werden. Für die Ausgestaltung der Rohmühle kommen die meisten der vorstehend besprochenen Zerkleinerungsmaschinen in Betracht. Vorherrschend ist heute die Zwei- oder Mehrkammer-Verbundmühle, welche im Begriff steht, die früher sehr beliebte Kombination Kugelmühle-Rohrmühle zu verdrängen; neben diesen Maschinen sind vielfach Mahlanlagen mit Windsichtung in Gebrauch. Da das Trocknen und Mahlen der Rohstoffe stets mit starker Staubentwicklung verbunden ist, so müssen die verschiedenen Aggregate an eine Entstaubungsanlage angeschlossen werden, worüber das Nähere bei der Besprechung der Zementmühle gesagt werden soll.

Das Ziel der Müllerei ist stets die Herstellung eines feinen Mehles, das auf dem Sieb mit 4900 Maschen/cm^2 höchstens noch einen Rückstand von etwa 15% hinterläßt. Wie fein ein Rohmehl im einzelnen Fall gemahlen werden muß, hängt indessen von der Eigenart der Rohstoffe und von den Anforderungen ab, die an die Güte des zu erzeugenden Zementes gestellt werden. Da es nicht möglich ist, die Rohstoffe so genau zusammenzuwiegen, daß das die Rohmühle verlassende Mehl genau die erforderliche Zusammensetzung hat, so ist ein nachträglicher Ausgleich etwaiger Fehler notwendig. Zu diesem Zweck gelangt das Rohmehl in geräumige

Siloanlagen, in welchen sich die verschiedenen Chargen teils von selbst vermischen, teils auch einer planmäßigen Durchmischung und Korrektur ihres Kalkgehaltes unterworfen werden. Solche Mischsiloanlagen bestehen aus mehreren Silozellen, denen das Rohmehl automatisch zugeführt und in denen es durch Förderanlagen automatisch in dauernder Bewegung gehalten wird. Durch passende Leitung der in Mischung befindlichen und der frisch zufließenden Rohmehlströme gelingt es, einen so vollkommenen Ausgleich herbeizuführen, daß der Gehalt des fertiggemischten Rohmehls schließlich nur noch um wenige Zehntelprozente schwankt. Aufgabe des Laboratoriums ist es, das die Mühle verlassende Rohmehl ständig zu kontrollieren und die nötigen Weisungen zu geben, einesteils für die Mischung der Rohstoffe vor der Mühle, andernteils für die Zuführung des jeweils anfallenden Rohmehls zu den verschiedenen Zellen der Mischsiloanlage.

Dickschlammverfahren.

Von den verschiedenen Ausführungsformen des Naßverfahrens besitzt nur noch das Dickschlammverfahren Bedeutung. Beim Dickschlammverfahren werden die aus dem Bruch kommenden Rohmaterialien nach Angabe des Laboratoriums zusammengeworfen und der **Rohmühle** zugeführt. Harte Materialien, wie Kalkstein und Kalkmergel, passieren zunächst einen Steinbrecher oder eine Hammermühle, während weiche Materialien, wie Kreide, Ton und Tonmergel, über Walzwerke geleitet werden. Die Feinmahlung des vorgebrochenen Materials erfolgt in Dickschlammfabriken gewöhnlich auf Verbundmühlen, welche ohne weiteres den fertigen Schlamm liefern. Der den Mühlen entfließende Dickschlamm hat einen Wassergehalt von 36—40%; er muß so wasserarm wie möglich gehalten werden, um den Kohlenverbrauch beim Brennen des Schlammes nach Möglichkeit niedrig zu halten. Nach dem Verlassen der Naßmühle gelangt der Dickschlamm in große Behälter, welche in Eisenblech oder Eisenbeton ausgeführt werden und den Schlamm durch Schlammförderanlagen zugeführt erhalten.

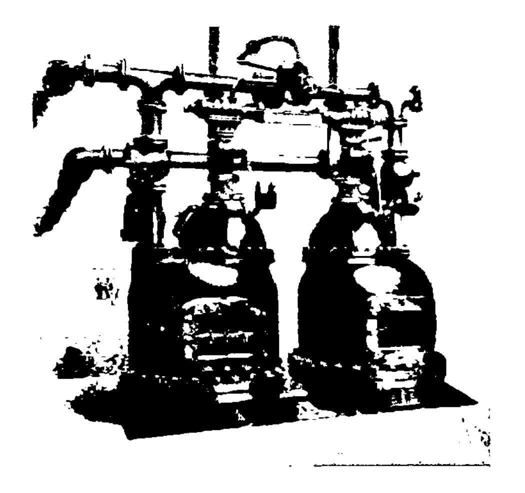


Abb. 290. Pressoren von G. POLYSIUS, Dessau.

Für die Schlammförderung benutzt man Kreiselpumpen, Kolbenpumpen (s. Pumpen) oder pneumatische Förderanlagen. Für die pneumatische Förderung dienen luftgespeiste Pressoren; sie **bestehen** aus gußeisernen Behältern, denen in der ersten Phase der Schlamm unter der Wirkung natürlichen Gefälles oder verminderten Druckes zufließt, während in der zweiten Phase einströmende Druckluft den Schlamm der Verwendungsstelle zudrückt. Abb. 290 zeigt eine Pressoranlage in der Bauart von G. POLYSIUS, Dessau.

In den Schlammbehältern ist für eine dauernde und kräftige Durchmischung des Schlammes Sorge zu tragen. Diese Durchmischung wird meist durch Preßluft erreicht, welche am Boden der Schlammbehälter eintritt und in Form von Blasen in der Schlammasse aufsteigt, diese dabei in dauernder Bewegung erhaltend. Das Laboratorium hat auch hierbei die nötige Kontrolle auszuüben, den die Mühle verlassenden Schlamm regelmäßig zu prüfen und für die richtige Einstellung der Mischung in den Schlammischern Sorge zu tragen. Vielfach arbeitet man hierbei nach dem Dreizellensystem, derart, daß man 3 unabhängige Behälter für den Schlamm einrichtet, die man für die Operationen der Mischung und der Homogenisierung in einem bestimmten Kreislauf benutzt. Während beispielsweise der

erste Behälter gefüllt wird, unterliegt der zweite Behälter dem Ausgleich durch Zuführung kalkreicheren oder kalkärmeren Schlammes; der dritte Behälter, der vorher fertig vorgerichtet sein muß, dient während dieser Zeit zur Speisung der Öfen.

Das Brennen des Klinkers.

Durch den Brennprozeß entsteht aus der Mischung der Rohstoffe der Klinker. Dabei durchläuft die trockene Masse eine Reihe von Umwandlungen, von denen die erste die Austreibung des Hydratwassers aus dem Ton ist. Schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und jedenfalls weit unter der normalen Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonates beginnt die Reaktion zwischen der entwässerten Tonsubstanz und dem Kalk. Die ältere Zementchemie nannte diesen Vorgang das „Aufschließen des Tones durch den Kalk", ohne sich dabei bestimmte Vorstellungen über die stattfindenden chemischen Prozesse zu machen. Heute wissen wir, daß von etwa 700° an zunächst auf festem Wege die Bildung von Calciumsilicaten und Calciumaluminaten vor sich geht, und daß auf diese Weise jene Verbindungen entstehen, die wir als die Träger der hydraulischen Erhärtung in den hydraulischen Kalken und den Romankalken kennengelernt haben. Äußerlich macht sich diese Wechselwirkung dadurch bemerkbar, daß die Masse einen ausgesprochen gelben Farbton annimmt, und daß die Tonsubstanz und damit die ganze Masse allmählich in Salzsäure löslich wird. Man bezeichnet die Masse in diesem Zustande als Leichtbrand oder Schwachbrand. Die Klinkerbildung aus dem Leichtbrand beginnt bei Temperaturen, die zwischen 1250° und 1270° liegen, und ist bei etwa 1400—1450° beendet.

Ob eine Masse „leicht" oder „schwer" sintert, hängt von ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Im ganzen sintern Massen, die aus mergeligen Rohstoffen zusammengesetzt sind, leichter als solche, die aus reinem Kalkstein und reinem Ton bestehen; im übrigen wird die Sinterung durch hohen Kieselsäuregehalt und hohen Kalkgehalt erschwert, durch hohen Eisenoxydgehalt erleichtert; auch ein gewisser Magnesiagehalt begünstigt den Eintritt der Sinterung. Bei sehr schwer sinternden Massen erleichtert man die Sinterung zuweilen durch Zugabe von Flußspat oder Eisenoxyd. Die Bildung des Klinkers aus der Rohmasse ist, im ganzen genommen, ein endothermer Vorgang, u. zw. kann man annehmen, daß zur Bildung von 1 *kg* Klinker die Zufuhr von 487 *W. E.* erforderlich ist. Dieser Wärmeverbrauch ist in der Hauptsache auf die Entsäuerung des kohlensauren Kalkes zurückzuführen; der eigentliche Sinterungsvorgang verläuft unter Wärmeentbindung, worüber sich sämtliche Autoren einig sind, wenn auch die Ansichten über die Größe der frei werdenden (jedenfalls geringen) Wärmemengen noch auseinandergehen.

Für die technische Durchführung des Brennprozesses sind zwei in ihrer Konstruktion und ihrem Betriebe völlig verschiedene Ofenarten in Gebrauch; der Schachtofen und der Drehofen.

Schachtöfen. Die Zementindustrie hat ihre Brennapparate zunächst den Nachbarindustrien entnommen, u. zw. der Ziegelindustrie den Ringofen und der Kalkindustrie den Schachtofen. Von ihnen ist der Ringofen inzwischen aus der Industrie wieder verschwunden, weil er der Konkurrenz des aus Amerika übernommenen Drehofens nicht standhalten konnte. Auch der Schachtofen schien vorübergehend dem Wettbewerb mit dem Drehofen nicht gewachsen zu sein, doch konnte er sich schließlich durch die Einführung des automatischen Betriebes neben dem Drehofen behaupten.

Der Schachtofen erfordert für seine Bedienung geformtes Gut, und diese Formgebung muß durch ein Brikettierverfahren erreicht werden. Für ein solches eignet sich nur die trocken aufbereitete Rohmasse (das Rohmehl); der Schlamm müßte zu diesem Zweck zunächst einem Entwässerungsverfahren unterworfen werden, wofür bisher aber nur Ansätze einer künftig vielleicht möglichen Entwicklung zu erkennen sind.

Für die Formgebung, der das Zementrohmehl unterworfen wird, benutzt man Fallpressen, Kniehebelpressen, hydraulische Pressen und Kolbenpressen. Während sich lange Zeit hindurch die Dorstener Stampfpresse der DORSTENER MASCHINENFABRIK, Hervest-Dorsten, einer besonderen Beliebtheit erfreute, findet man seit Einführung des automatischen Ofenbetriebes jetzt meistens Kolbenpressen, wie eine solche nach der Konstruktion von GEBR. BÜHLER, Uzwil, in Abb. 291 wiedergegeben ist. Das in einer Mischschnecke mit 7—9% Wasser angefeuchtete Rohmehl wird der Presse durch eine Rutsche zugeführt; es verläßt die Presse in Form zylindrischer Briketts, welche über eine Führungsbahn unmittelbar in den Ofen gelangen. Über die Wirkungsweise derartiger Pressen s. Bd. **II**, 584.

Bevor die Einführung des automatischen Betriebes gelang, hat der Schachtofen eine ganze Reihe von Entwicklungsstufen durchlaufen, von denen der DIETZSCHsche Etagenofen und der HAUENSCHILD-SCHNEIDER-Ofen die bekanntesten sind. Der DIETZSCHsche Etagenofen bestand aus zwei gegeneinander versetzten und durch eine schiefe Ebene miteinander verbundenen Schächten, von denen der obere der Vorwärmung der in der Gicht eingegebenen Rohmehlziegel diente, während das eigentliche Brennen und das nachfolgende Kühlen im unteren Schacht stattfand. Die im Vorwärmer bis zu heller Glut erhitzte Masse wurde über die schiefe Ebene mit Krücken in den Brennraum gezogen und hier der Wirkung eines Kohlenfeuers ausgesetzt, das durch eingebaute Schürlöcher gespeist wurde; die Masse brannte in der Feuerzone gar und wurde nach erfolgter Abkühlung unten abgezogen. Die Notwendigkeit der Unterteilung des Ofenschachtes ergab sich aus dem Bedürfnis, die sinterweiche Zementmasse der Gefahr des Anbackens zu entziehen, das durch den Druck einer auf ihr lastenden, in der Vorwärmung begriffenen Steinschicht verursacht worden wäre.

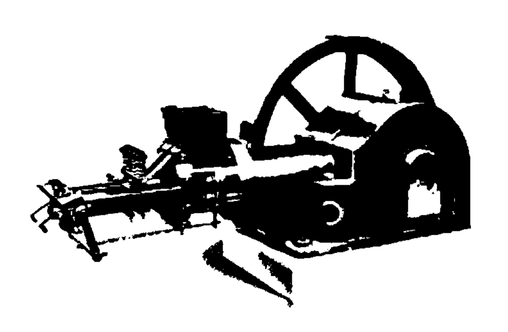


Abb. 291. Brikettpresse von GEBR. BÜHLER, Uzwil (Schweiz).

Was DIETZSCH durch die Unterteilung des Brennschachtes erreicht hatte, gelang SCHNEIDER bei dem einfachen, zylindrischen HAUENSCHILD-Ofen durch Einführung einer besonderen Brennweise; diese bestand darin, daß der Ofen abwechselnd mit Schichten von Koks und Rohsteinen (von der Dorstener Presse) beschickt, jede eingebrachte Koksschicht aber mit einem Rande von aufrecht gestellten Rohsteinen umgeben wurde. Das hatte zur Folge, daß das Brennmaterial mit dem Ofenfutter nicht in Berührung kam, und damit war der Hauptgefahrenpunkt hinsichtlich des „Hängenbleibens" beseitigt.

Die Entwicklung des Schachtofens machte einen bedeutenden Fortschritt, als man lernte, den groben Stückkoks durch billigen Koksgrus zu ersetzen. Man arbeitete in der Weise, daß der Koksgrus dem Rohmehl schon bei der Anfeuchteschnecke zugemischt und dann bei der Formgebung in die Ziegel eingepreßt wurde, worauf die Ziegel ohne Zugabe weiteren Brennmaterials in den Ofen gelangten. Durch diese Art der Befeuerung wurde viel Handarbeit gespart und damit die Einführung des automatischen Ofenbetriebes vorbereitet. Letztere vollzog sich etwa seit dem Jahr 1910 mit beträchtlicher Schnelligkeit, und heute dürften nichtautomatische Zementschachtöfen kaum noch in Betrieb sein.

Die Einzel-Ausbildung der automatischen Schachtöfen ist recht vielseitig; allen gemeinsam ist die mechanische Beschickung und die mechanische Austragung. Die Beschickung erfolgt in der Weise, daß das brikettierte Material durch einen Drehteller oder durch eine ähnlich geartete Einrichtung an der Gicht aufgegeben und

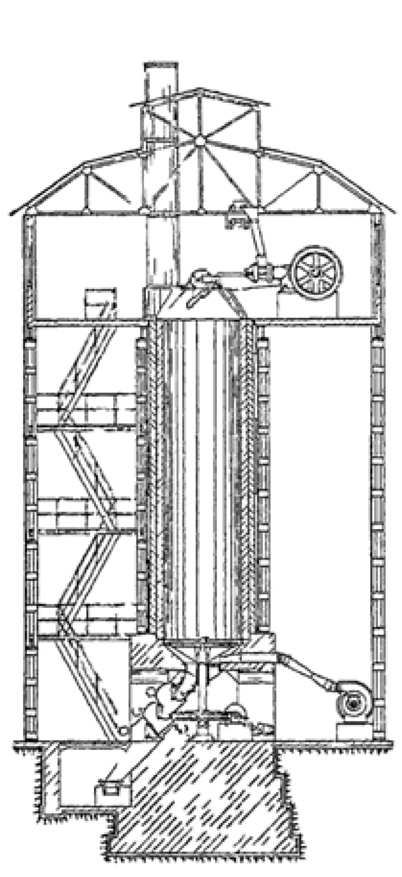


Abb 292 Automatischer Zementschachtofen nach HAUENSCHILD von CURT V GRUEBER, Berlin

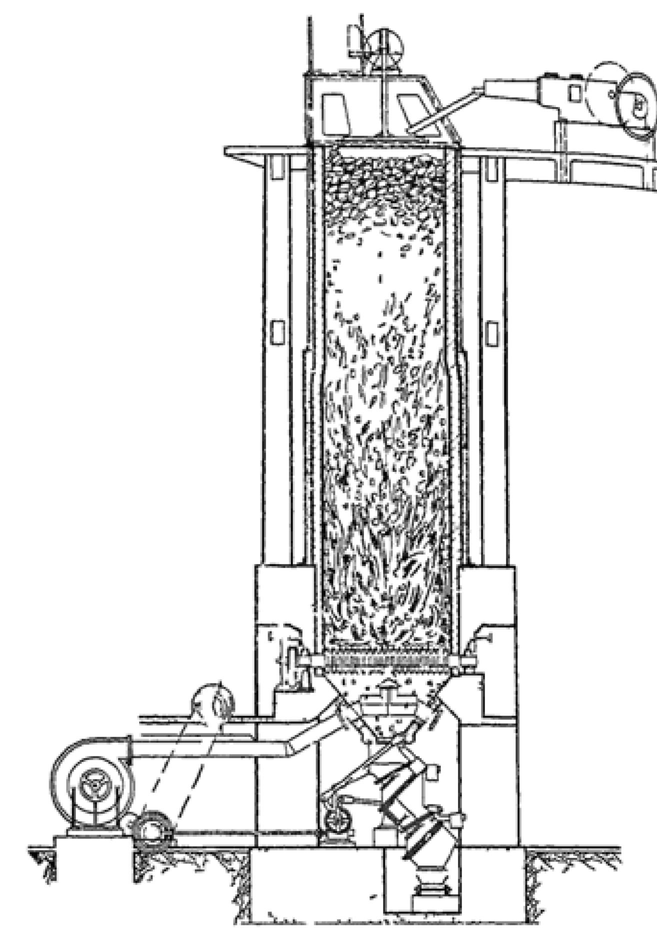


Abb 294 Automatischer Schachtofen (Schnitt) für Portlandzementklinker mit Kolbenpresse, MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Koln Kalk

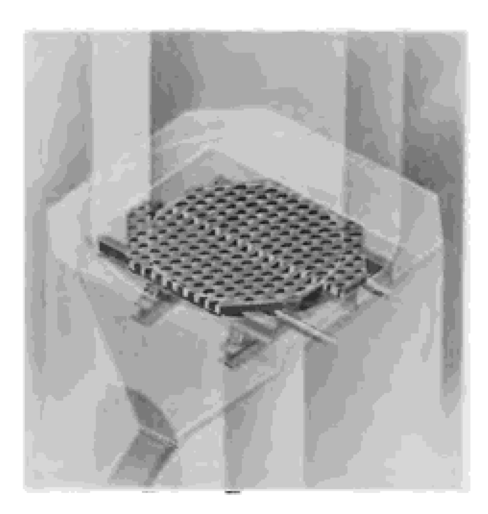


Abb 293 Schieberost nach THIELE von GEBR PFEIFFER, Kaiserslautern



Abb 295 Automatischer Schachtofen (Gesamtansicht) nach STEHMANN MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT Koln Kalk

möglichst gleichmäßig über den Ofenquerschnitt verteilt wird. Bei den Entleerungsvorrichtungen hat man zwischen Drehrosten, Schieberosten und Walzenrosten zu unterscheiden. Die Drehroste werden meist in der Form von flachen oder konischen Drehtellern gebaut, die sich im wesentlichen nur durch Lagerung und Antrieb unterscheiden. Genannt seien die Ausführungen der Firmen CURT V. GRUEBER, Teltow, G. POLYSIUS, Dessau, und FRIEDR. KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg. Während alle diese Ausführungen unmittelbar auf die ursprüngliche, von dem Generaldirektor HAUENSCHILD der BEOCSINER ZEMENTFABRIKEN, Ungarn, vorgeschlagene Form zurückgehen, beruht der Schieberost der GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern (Erfinder Generaldirektor THIELE, Höxter) auf dem abwechselnden Hin- und Hergehen zweier Rosthälften, durch die eine ähnliche Wirkung erreicht wird wie durch die Umdrehung des Drehrostes der anderen Firmen. Die Arbeitsweise aller dieser Roste besteht darin, daß die mit Nasen und Nocken besetzte Rostplatte den niedergehenden Klinkerstock angreift, ihn zertrümmert und das gebrochene Gut durch ihre Spalten und Öffnungen in einen Sammeltrichter fallen läßt, von wo es durch eine staubdichte, mechanische Schleusenvorrichtung aus dem Ofen ausgetragen und einer Transporteinrichtung (meist Förderschwinge) zugeführt wird. Die Einrichtung eines automatischen Schachtofens in der Bauart der Firma CURT V. GRUEBER, Berlin, ist der Abb. 292 zu entnehmen, während in Abb. 293 der Schieberost von GEBR. PFEIFFER, Kaiserslautern, dargestellt ist.

Auf einer anderen Grundidee beruhen die Austragevorrichtungen mittels Walzen, wie sie zuerst von der Fa. AMME, GIESECKE und KONEGEN in Braunschweig (jetzt AMME-LUTHER-WERK) eingeführt wurden. Bei dieser Konstruktion wird der Schacht des Ofens durch 2 sich gegeneinander drehende schwere Brechwalzen abgeschlossen; die Walzen erfassen und zertrümmern den Klinkerstock und führen auf diese Weise die Austragung des gebrannten Gutes herbei. Eine weitere Ausgestaltung erfuhr der Walzenrost durch STEHMANN, welcher an Stelle der 2 Walzen einen Rost aus 4—5 Walzen konstruierte; diese Walzen sind mit Nasen und Zähnen besetzt, drehen sich wechselweise gegeneinander und bewirken durch das Angreifen der Nasen und Zähne die Zertrümmerung und Austragung des Klinkerstockes. Dieser Walzenrost wird von der MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk, gebaut, welche die Fabrikation von den MANSTAEDT-WERKEN in Troisdorf übernommen hat. Die Anordnung eines MANSTAEDT-Doppelofens ist in Abb. 295 und seine Wirkungsweise in Abb. 294 im Schnitt zu erkennen.

Die automatischen Schachtöfen werden mit Druckluft betrieben; die Art der Luftzuführung ist aber bei den verschiedenen Konstruktionen recht verschieden, indem die Luft zuweilen unter dem Rost eingeblasen, manchmal auch an verschiedenen Stellen (etwa unter dem Rost und unter der Sinterzone) zugeführt wird.

Der Betrieb aller Schachtöfen wird zuweilen dadurch behindert, daß der erkaltende Klinker freiwillig zu feinem Mehl zerfällt. Die Ursache dieses „Zerrieselns" beruht auf einer mit Raumvermehrung verbundenen Umwandlung einer Modifikation des Dicalciumsilicats in eine allotrope Modifikation. Abgesehen davon, daß das Zerrieselte für den Erhärtungsprozeß des Zements wertlos ist, weil es an der Erhärtung nicht teilnimmt, bedeutet seine Entstehung für den Schachtofenbetrieb deswegen eine schwere Belästigung, weil das sich bildende Mehl den Zug im Ofen versetzt. In schweren Fällen läßt sich Abhilfe nur durch Vermindern des Kieselsäuregehalts der Masse schaffen, sei es, daß man den Kalkgehalt noch etwas steigern kann, sei es, daß man durch Hinzuziehen kieselsäureärmerer Rohstoffe die notwendige Absenkung des Kieselsäuregehalts bewirkt. Im allgemeinen besteht die Gefahr des Zerrieselns, wenn im Klinker der Kieselsäuregehalt über 24% steigt.

Die Leistung des Schachtofens ist durch die Einführung des automatischen Betriebes sehr gesteigert worden. Während man beim alten Schachtofen eine Tagesproduktion von 16—20 *t* Klinker als gut beurteilte, leistet ein moderner großer

automatischer Schachtofen in 24^h 100—120 *t*. Dabei sind die Abmessungen des Ofens gegenüber dem alten Schachtofen nicht einmal sehr gewachsen; der Durchmesser eines modernen automatischen Ofens beträgt 2,5—3 *m*; seine Höhe 10—14 *m*. Der Brennstoffverbrauch ist wegen des forcierten Betriebes noch etwas günstiger als beim nichtautomatischen Ofen; man kann mit etwa 15—18% auf das Klinkergewicht rechnen, was einem Energieaufwand von etwa 90 000 *W. E.* entspricht.

Drehöfen. Der Drehofen, der aus Amerika zu uns gekommen ist, ist so recht die Brennmaschine großen Stiles; steigt doch seine Leistung auf 250 *t* und mehr in 24^h! Dabei liefert er einen Klinker von einer Schärfe und Gleichmäßigkeit des Brandes, wie sie mit keinem andern Brennofen erzielt werden kann. Allerdings ist der Brennstoffverbrauch der Drehöfen in ihrer meist gebräuchlichen Ausführung recht hoch. Er beträgt für Öfen, denen trockenes Rohmehl zugeführt wird, etwa 23%, für Öfen, in denen Dickschlamm gebrannt wird, etwa 27% des erzeugten Klinkers.

Die Einrichtung des Drehofens ist Bd. I, 299, Abb. 101, geschildert. Der ganze Apparat besteht aus 2 übereinandergelagerten Trommeln, von denen die obere, größere und längere den eigentlichen Brennofen darstellt, während die untere im Gegensatz zur Brenntrommel als Kühltrommel bezeichnet wird, weil sie den dem Ofen entfallenden glühenden Klinker aufnimmt und ihn beim Durchgang abkühlt. Die Verbindung zwischen Drehofen und Kühltrommel wird durch eine im Ofenkopf angebrachte feuerfeste Rutsche hergestellt, über welche der heiße Klinker aus dem Ofen in die Kühltrommel fällt. Der Ofen selbst besteht aus zusammengenieteten Eisenblechen; er ruht mittels mehrerer Laufringe auf Rollenlagern und ist in seiner Mitte mit einem Zahnkranz versehen, mittels dessen er angetrieben wird; die Umlaufzeit beträgt 1—2′. Seiner großen Leistungsfähigkeit entsprechend, gehen die Abmessungen eines modernen Drehofens ins Riesenhafte; steigt doch seine Länge bei einer lichten Weite bis zu 3,50 *m* auf 60 *m* und mehr! Während die Kühltrommel in ihrem Innern mit einem eisernen Schaufelwerk ausgerüstet wird, erhält die Brenntrommel eine feuerfeste Auskleidung, welche in der Sinterzone aus allerbestem Schamottematerial oder aus Klinkerbeton hergestellt sein muß, welch letzterer nach dem Verfahren von VALEUR aus dem von der Fabrik erzeugten Klinker mit Zement als Bindemittel hergestellt wird. Vielfach hat man mit bestem Erfolge die Drehöfen auch mit Dynamidon ausgefüttert, einem Material, das aus geschmolzener Tonerde besteht und von außerordentlicher Haltbarkeit ist.

Die Befeuerung der Drehöfen erfolgt mit Kohlenstaub, Öl oder Gas. Zumeist ist die Gasfeuerung für die Herstellung von Klinkern aus Hochofenschlacke (s. u.) eingeführt; allgemein verbreitet ist die Befeuerung mit Öl in denjenigen Gegenden, in denen billiges Rohöl zur Verfügung steht, besonders also im südlichen Rußland und in gewissen Gebieten Nordamerikas. Das Öl wird mittels einer Zerstäubungsvorrichtung in den Ofen eingeblasen und verbrennt mit der zugeführten Verbrennungsluft, welche, vom Schornstein angesogen, zunächst die Kühltrommel durchstreicht und dann über die Klinkerrutsche in den Ofen eintritt. In Deutschland findet man meistens die Kohlenstaubfeuerung; bei ihr erfolgt die Zuführung des Kohlenstaubs mit Hilfe eines Luftdruckgebläses, das gepreßte Luft durch ein zentral durch den Ofenkopf geführtes Rohr in den Ofen treibt. In die Rohrleitung wird der in einem Behälter befindliche Kohlenstaub durch ein automatisches Triebwerk eingestreut, von dem Luftstrom ergriffen und in den Ofen geschleudert, wo er augenblicklich verbrennt. Soweit die Verbrennungsluft nicht durch das Kohlenstaubgebläse geliefert wird, wird sie durch den Zug des Schornsteins in gleicher Weise, wie bei Ölfeuerung beschrieben, durch die Kühltrommel hindurch angesaugt.

Damit die Kohle nach dem Eintritt in den Ofen hinreichend schnell verbrennt, muß sie sehr fein gemahlen werden, derart, daß sie auf dem Siebe mit 4900 Maschen/*cm*^{2} nur einen Rückstand von wenigen Prozenten hinterläßt. Die Kohlenmühle bildet

einen besonderen Teil der Drehofenzementfabrik und ist in ihrer Einrichtung der Rohmühle nachgebildet. Die vorgebrochene Kohle durchläuft zunächst die Kohlentrockentrommeln und gelangt in Vorratskästen, aus denen sie auf automatischem Wege den Kohlenmühlen aufgegeben wird.

Das zu brennende Gut — Rohmehl oder Dickschlamm — wird den Drehöfen an dem der Feuerung entgegengesetzten Ende des Ofens zugeführt. Es gelangt von der Rohmühle über die Mischanlagen in Vorratsbehälter, welche sich über den Drehöfen befinden, und wird von hier aus durch automatische Speisevorrichtungen und mit Hilfe von Fallrohren in die Öfen eingeführt. Infolge der Umdrehung und schrägen Lagerung der Brenntrommel wandert die Masse allmählich durch den Ofen; die eigentliche Klinkerbildung, d. h. die Sinterung, erfolgt im unteren Ende des Ofens unmittelbar in der heißen Flamme; dabei bildet sich ein Klinker, der aus zahlreichen einzelnen Körnern von Erbsen- bis Walnußgröße besteht. Der glühende Klinker fällt über die Rutsche in die Kühltrommel, welche ihrerseits für eine kräftige

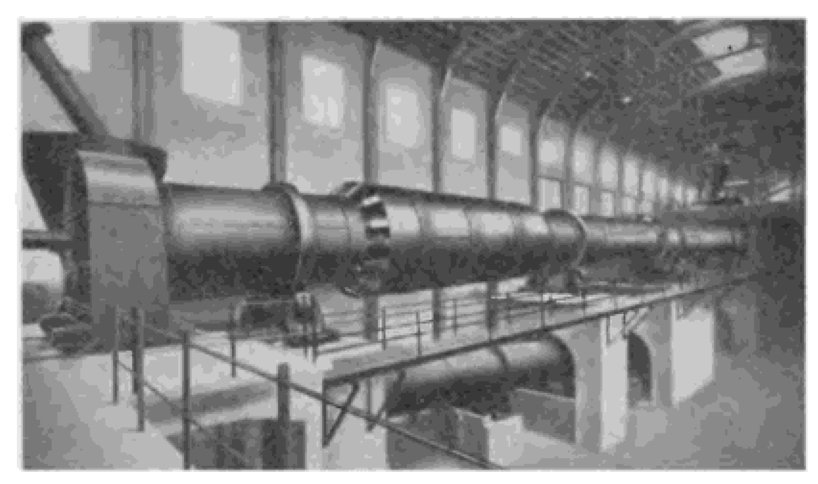


Abb. 296. Drehofen mit erweiterter Calcinierzone von FELLNER & ZIEGLER A.G., Frankfurt a. M.

Streuung des Klinkers sorgt und so eine schnelle Kühlung durch den die Kühltrommel durchstreichenden Luftzug sichert. Bei Verlassen der Kühltrommel hat der Klinker eine Temperatur von etwa 100°.

Die ursprüngliche Bauart der Drehöfen hat im Laufe der Zeit mancherlei Abänderungen erfahren. Man hat das Brennrohr konisch gestaltet, um der Ausdehnung der Gase bei hoher Temperatur Rechnung zu tragen, man hat das Brennrohr mit Schaufelwerken versehen, man hat es unterteilt und die Teile mit verschiedener Geschwindigkeit laufen lassen — immer mit dem Ziele, die Wärmeausnutzung der Flamme zu verbessern. Von allen diesen Erfindungen sind von Dauer nur zwei gewesen, nämlich die Einführung der erweiterten Sinterzone durch die Firmen G. POLYSIUS, Dessau, und F. L. SMIDTH & Co, Kopenhagen, und die Einführung der erweiterterten Calcinierzone durch die Firma FELLNER & ZIEGLER A. G., Frankfurt a. M. Während die Erweiterung der Sinterzone die Stauung des in der Sinterung begriffenen Klinkers beabsichtigt, will die erweiterte Calcinierzone das Material in der Zone des stärksten Wärmeverlustes, d. h. der Kohlensäureabgabe, anhäufen. In Abb. 296 ist ein Drehofen der Firma FELLNER & ZIEGLER A. G., Frankfurt a. M., mit erweiterter Calcinierzone und untergelagerter Kühltrommel dargestellt, in Abb. 299 ein solcher mit erweiterter Sinterzone.

Der große Raumbedarf, der durch das Übereinanderlagern von Drehofen und Kühltrommel bedingt ist, hat zu mancherlei Versuchen geführt, Ofen und Trommel

in eine Ebene zu bringen. Erwähnt sei zunächst die Konstruktion des AMME-LUTHER-WERKES, Braunschweig, bei welcher die Kühltrommel in der Verlängerung der Ofenachse liegt (Abb. 297). Auf der gleichen Grundidee beruht die Ausführung des Solo-Ofens der Firma G. POLYSIUS, Dessau, bei welchem Brennrohr und Kühltrommel zu einem einzigen Rohr vereinigt sind. Die Kühltrommel hat dabei durch Unterteilung eine Spezialkonstruktion erfahren, auf die hier aber nicht in den Einzelheiten eingegangen werden kann (Abb. 299). Auf einer Unterteilung der Kühltrommel beruht auch die Konstruktion der Firma F. L. SMIDTH & Co., Kopenhagen, bei welcher eine Reihe von kleinen Kühltrommeln zentrisch um den Ofenauslauf angeordnet ist; auf diese Weise entsteht der Unax-Ofen, dessen Einrichtung in Abb. 298 zu erkennen ist.

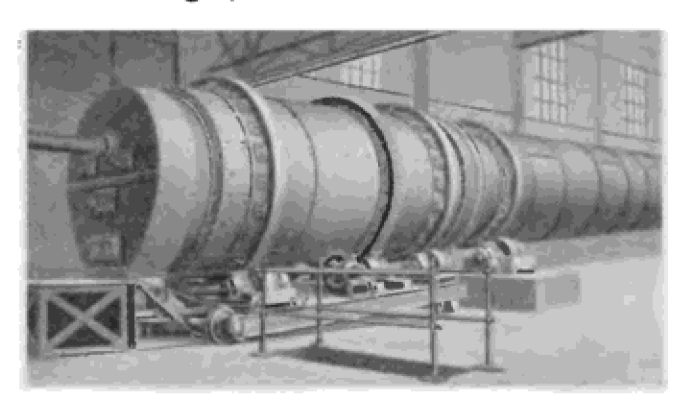


Abb. 297. Drehofen mit vorgelagerter Kuhltrommel der AMME-LUTHER-WERKE, Braunschweig.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Kühltrommel durch fest stehende Kühlapparate, Kühlschächte und Kühltrichter zu ersetzen. Bei diesen Apparaten fällt der Klinker in gemauerte oder mit feuerfestem Futter ausgekleidete Schächte oder Trichter, in welchen er durch die eingeblasene Verbrennungsluft gekühlt und aus welchen er durch eine winddichte Schleusenvorrichtung ausgetragen wird. Der Hauptvorteil solcher Einrichtungen besteht darin, daß sie gestatten, dem Drehofen eine gemessene Luftmenge zuzuführen. Bekannt sind die Konstruktionen nach STEHMANN (AMME-LUTHER, Braunschweig; FRIEDRICH KRUPP A.-G., GRUSONWERK, Magdeburg) und nach MANNSTAEDT-WICKING (MASCHINENBAUANSTALT HUMBOLDT, Köln-Kalk).

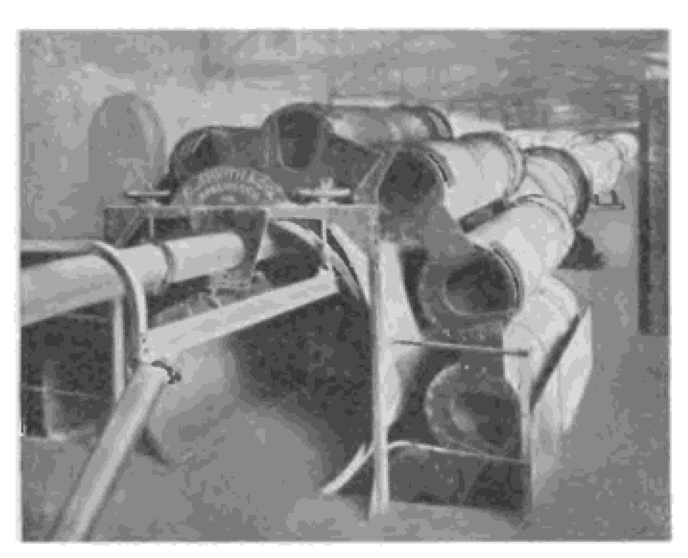


Abb. 298 Unax-Ofen von F. L. SMIDTH & Co, Kopenhagen.

Die hohen Abgastemperaturen der Drehöfen, insbesondere der Trockendrehöfen, haben zu Versuchen geführt, die Rohmaterialientrocknerei mit den Drehofengasen zu betreiben. Eine wirksame Ausnutzung des Wärmeinhaltes der Drehofenabgase konnte indessen erst durch den Einbau von Abhitzekesseln gemäß der Erfindung von FR. SCHOTT, Heidelberg, erreicht werden. Die Idee von SCHOTT ist zuerst in Amerika verwirklicht worden; von dort kehrte sie nach dem Kriege nach Europa zurück. In Abb. 299 ist eine von G. POLYSIUS, Dessau, ausgeführte Drehofenanlage wiedergegeben, bei welcher die Ausrüstung des Ofens mit Abhitzekessel gut erkennbar ist. Die Ofenflamme wird nach dem Passieren einer Staubkammer

unmittelbar den Kesseln zugeführt, welche in dem im Hintergrunde des Bildes erkennbaren Aufbau untergebracht sind. Die Abb. 299 zeigt außerdem, wie schon früher bemerkt, die erweiterte Sinterzone und die angebaute Kühltrommel als



Abb. 299. Solo-Ofen mit erweiterter Sinterzone und Abhitzekessel von G. POLYSIUS, Dessau.

Kennzeichen des „Solo“-Ofens. Der Einbau von Abhitzekesseln erfordert sehr große Kesselanlagen und wird dadurch teuer. Diesem Übelstand begegnet das MARGUERRE-Verfahren dadurch, daß es die Abhitzekessel durch eine verhältnismäßig kleine Ekonomiser-Anlage ersetzt, welche im Kreislauf von Kesselspeisewasser durchflossen wird, das unter hohem Drucke steht; das Wasser nimmt, ohne verdampfen zu können, die Wärme aus den Flammgasen auf und führt sie den Kesseln zu; es wird dann erneut unter Druck gesetzt und abermals durch den Ekonomiser gedrückt u. s. w. Durch Anlagen dieser Art kann die Ökonomie der Drehöfen so weit verbessert werden, daß nach Abzug der „wiedergewonnenen Abhitze“ der Brennstoffverbrauch kaum größer ist als beim Schachtofenbetrieb.

Die Vereinigung von Zementbrennöfen und Dampfkessel bleibt aber trotz alledem ein Notbehelf, und so hat man immer wieder versucht, eine bessere Ausnutzung der Flammengase im Ofen selbst durch intensive Berührung zwischen

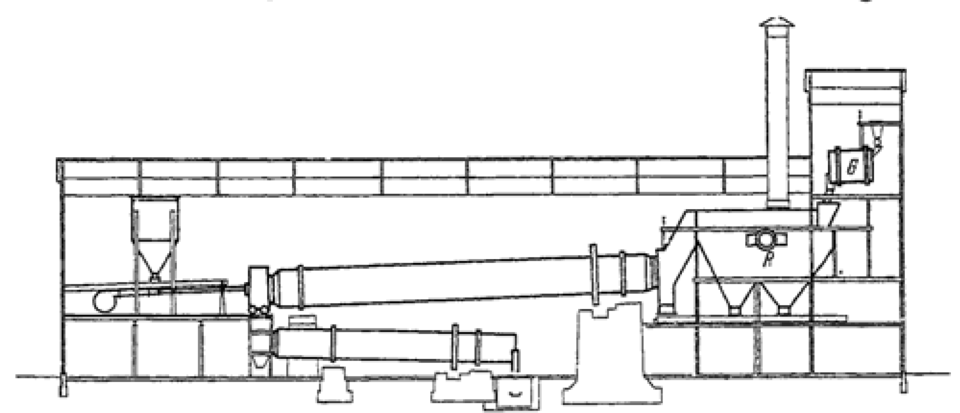


Abb. 300. Lepol-Ofen von G. POLYSIUS, Dessau

Flammgasen und Brenngut zu erreichen. Zu beachtlichen Erfolgen hat hier bei Öfen für Dickschlamm das RIGBY-Verfahren geführt, bei welchem durch eine feine Zerstäubung des dem Ofen zugeführten Schlammes eine so innige Berührung mit den Flammgasen erreicht wird, daß die Abgastemperatur des Ofens erheblich herabgeht. Die Lösung der gleichen Aufgabe für den Trockendrehofen wurde durch die Verbindung von Drehofen und Wanderrost nach der Erfindung von LELLEP ver-

wirklicht. Der von der Firma G. POLYSIUS, Dessau, gebaute „Lepol"-Ofen ist in Abb. 300 dargestellt. Wie man sieht, wird der Drehofen so weit verkürzt, daß dem Ofen als solchem nur noch die Aufgabe der Calcinierung und der Sinterung zufällt; die Vorwärmung der Masse erfolgt auf dem Wanderrost *R*, auf dem das gekörnte Gut nach dem Verlassen einer Granuliertrommel *G* dem Ofen zuwandert, und durch den die heißen Abgase des Drehofens mit Hilfe eines starken Ventilators hindurchgesogen werden. Die Wirkung ist frappierend: Die heißen Gase werden beim Hindurchsaugen durch die verhältnismäßig dünne Rohmaterialschicht so weit abgekühlt, daß ihre Temperatur auf etwa 120° fällt. Die Wärmeökonomie, die auf diese Weise erreicht wird, dürfte etwa die gleiche sein wie beim Schachtofenbetrieb und dem theoretischen Optimum nahe kommen.

Das Brennen von Zement in Drehöfen geht mit einer nicht unerheblichen Staubentwicklung einher; beim Brennen trockenen Mehls bekämpft man diese Schwierigkeit durch Anfeuchten des Rohmehls vor dem Eintritt in den Ofen. Außerdem gelangen die Abgase der Drehöfen regelmäßig in geräumige Staubkammern, in denen sie ihre Strömungsgeschwindigkeit so weit vermindern, daß die Hauptmenge des Staubes sich absetzt. Der Staub wird den Staubkammern automatisch entnommen und mit neuen Chargen des Rohmehls oder des Dickschlamms dem Ofen wieder zugeführt. Hinreichend abgekühlte Drehofenabgase können auch einer elektrischen Entstaubungsanlage (s. Bd. **IV**, 396) zugeführt werden.

Wenn die Masse beim Erhitzen leicht erweicht, so kann es vorkommen, daß der sinternde Klinker in der Sinterzone anbackt und hier einen Wulst bildet, der den Ofenquerschnitt mehr und mehr einengt. Man bezeichnet diese Erscheinung als Ringbildung und begegnet ihr beim Drehofen durch verschiedene Mittel. Häufig genügt es schon, wenn man die Feuerung abstellt und den Ring etwas erkalten läßt; er fällt dann oft schon von selbst ab. In schwierigeren Fällen, in denen die Neigung zur Ringbildung auf chemische Gründe zurückzuführen ist, ist eine durchgreifende Abhilfe nur durch eine besondere Feuerführung (Vor- und Rückverlegung der Sinterzone) oder durch eine Erhöhung des Kieselsäuregehaltes der Rohmischung zu erreichen; es hat sich nämlich gezeigt, daß kieselsäurereicher Klinker sehr viel weniger zur Ansatzbildung neigt als kieselsäurearmer Klinker.

Lagern des Klinkers und das Mahlen des Zementes.

In einer modernen Zementfabrik soll der den Brennöfen entfallende Klinker so beschaffen sein, daß er ohne weiteres den Mühlen zugeführt werden kann; nur Klinker, der irgend welche fehlerhaften Eigenschaften besitzt, muß zunächst durch längeres Lagern an der Luft für den Mahlprozeß vorbereitet werden. Früher, als zum Zementbrennen nur Ringöfen und einfache Schachtöfen zur Verfügung standen, galt ein längeres Lagern des Klinkers als ein unvermeidlicher Abschnitt im Fabrikationsprozeß des Zements; die älteren Brennapparate lieferten regelmäßig neben gut gesintertem Klinker auch ein wenig Leichtbrand, und dieser Leichtbrand mußte durch Lagern „beruhigt" werden, da er andernfalls wegen seines Gehaltes an freiem oder doch nur unvollständig gebundenem Kalk ein „Treiben" des Zementes verursacht hätte. Die Wirkung des Lagerns beruht auf einem langsamen Zerfallen der nicht völlig gar gebrannten Massen, die durch langsame Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft verursacht wird. Dieser Vorgang wirkt auch insofern günstig, als der gelagerte Klinker einen Zement liefert, der langsamer bindet als solcher aus ganz frischem Klinker, und darum empfiehlt es sich auch, selbst den best gebrannten Klinker nach dem Verlassen des Ofens ein wenig anzufeuchten und zu lagern.

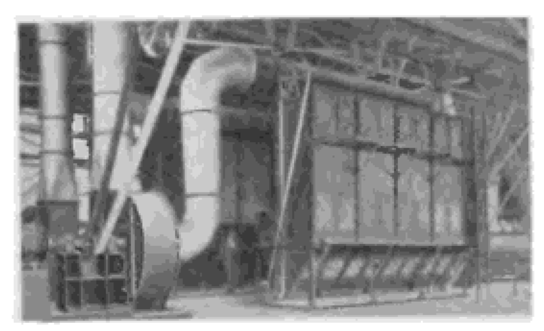
Die Zwischenschaltung eines größeren Klinkerlagers zwischen Zementöfen und Zementmühle ist auch aus betriebstechnischen Erwägungen empfehlenswert. Ein größerer Klinkervorrat macht den Betrieb der Zementmühle vom Ofenbetrieb

unabhängig und schließt Betriebsstörungen in der Mühle aus, wenn solche im Ofenbetrieb einmal eintreten sollten. Wir finden daher, daß alle Zementfabriken mit einem großen Klinkerlager ausgerüstet sind, das oft vollständig automatisch eingerichtet wird. Ein solches Klinkerlager besteht aus einer geräumigen Halle, in der sich unterhalb der Bedachung ein Transportband oder eine Förderschwinge befindet, mit deren Hilfe es möglich ist, den von den Öfen kommenden Klinker über die verschiedenen Teile des Lagers zu verteilen. Für die Entleerung des Lagers ist unter ihm in einem Tunnel abermals eine Fördereinrichtung angebracht, in welche der Klinker durch Auslaufstutzen abgelassen werden kann. An Stelle dieser etwas unübersichtlichen Anordnung benutzt man auch Kabelkrane mit Greifern oder ähnliche Einrichtungen, um den Klinker der Zementmühle zuzuführen.

Der Mahlprozeß des Klinkers zerfällt wie der des Rohmehls in Vorzerkleinerung, Schrotung und Feinmahlung. Die Vorzerkleinerung besorgt meistens ein Steinbrecher; Schrotung und Feinmahlung sind vielfach in einer Verbundmühle vereinigt, sofern man nicht die Benutzung einer Mahlanlage mit Windsichtung bevorzugt. Ein näheres Eingehen auf die Mahlapparate dürfte sich an dieser Stelle indessen im Hinblick auf das, was allgemein über Mahlmaschinen gesagt wurde, erübrigen.

Der Klinker erhält beim Feinmahlen fast immer einen Zusatz von 2—3% Gips. Dieser Gipszusatz erfolgt in der Hauptsache, um ein langsames Abbinden des Zements sicherzustellen; in zweiter Linie führt er eine Erhöhung des Erhärtungsvermögens herbei. Der zuzusetzende Gipsstein wird auf einem Steinbrecher gröblich vorzerkleinert und dann mit Hilfe eines automatischen Zuteilapparats gleichzeitig mit dem Klinker den Mühlen zugeführt. Die Feinheit, die man dem gemahlenen Zement gibt, hat im Lauf der Jahre ständig zugenommen. Während man sich in den ersten Zeiten der Portlandzementfabrikation damit zufrieden gab, den Zement so fein zu mahlen, daß er auf dem Siebe mit 900 Maschen/cm^2 einen Rückstand von etwa 30% hinterließ, treibt man die Mahlfeinheit heute so weit, daß auf diesem Siebe überhaupt kein nennenswerter Rückstand und auf den Sieben mit 4900 Maschen/cm^2 nur noch ein Rückstand von 10—15% hinterbleibt. Zemente, von denen man besonders hohe Anfangsfestigkeit verlangt, werden oft noch viel feiner gemahlen (Rückstand 3—5%).

Jegliche Art der Trockenmahlung — mag es sich um die Mahlung von Rohmehl, Kohle oder Zement handeln — ist mit starker Staubentwicklung verbunden, und die Rücksicht auf die Gesundheit der Arbeiter verlangt, daß die Staubentwicklung auf das äußerste beschränkt wird. Aus diesem Grunde werden alle Trockenmühlen an eine Entstaubungsanlage angeschlossen. Hierbei kommen 3 Verfahren zur Anwendung: die elektrische Staubbeseitigung nach COTTRELL (siehe Bd. IV, 388), die Niederschlagung des Staubes durch Waschen mit Wasser und die Staubfiltration mit Filterschläuchen. In der Zementindustrie geht man neuerdings mehr und mehr zur elektrischen Entstaubung (OSKI-Verfahren, LURGI-Verfahren) über, doch ist in älteren Anlagen die Staubfiltration vorherrschend. Durch einen kräftigen Ventilator wird die staubhaltige Luft von den Mühlen abgesogen und durch Rohrleitungen den Filterapparaten zugeführt, welche den Staub zurückhalten und die entstaubte Luft entweichen lassen. Abb. 301 zeigt eine von G. POLYSIUS, Dessau, gebaute Schlauchfilterentstaubungsanlage.


Abb. 301. Filterentstaubung von G. POLYSIUS, Dessau.

In einem geräumigen Blechgehäuse oder Holzkasten befindet sich eine Anzahl gewebter Schlauchfilter (s Bd. II, 461, Abb 180), durch welche die staubhaltige Luft aus den zu entstaubenden Maschinen hindurchgesaugt wird, dabei den mitgeführten Staub auf dem Gewebe der Filter zurücklassend. Von Zeit zu Zeit werden die Filter automatisch geklopft, wobei der angesammelte Staub nach unten abfällt und sich in einem Sammelraum anhäuft, von wo er durch eine Schnecke abgeführt wird.

Der fertiggemahlene Zement wird von den Mühlen mit Hilfe von Schnecken und Becherwerken dem Zementspeicher zugeführt. Dieser besteht aus einer Anzahl von großen Silozellen, in ähnlicher Anordnung, wie sie als Rohmehlspeicher im Gebrauch sind. Der Zement wird von oben in die Zellen eingelassen und unten durch automatische Entnahmevorrichtungen abgezogen, die ihn den Packmaschinen zuführen.

Zement wird heute kaum noch in Fässern (nur für Übersee!), sondern fast ausschießlich in Säcken, u. zw. in Papiersäcken geliefert. Diesen gegen früher gänzlich veränderten Verhältnissen haben sich die Packmaschinen angepaßt. Unter ihnen nimmt eine überragende Stellung die aus Amerika stammende BATES-Packmaschine ein; bei ihr wird der allseitig geschlossene und nur an einer Ecke mit einem Ventil versehene Sack über einen nadelförmigen Stutzen geschoben und durch diesen automatisch gefüllt, bis das Gewicht von 50 *kg* erreicht ist; beim Abziehen von den Füllstutzen schließt sich das Ventil und der Packvorgang ist ohne jede weitere Handarbeit beendet. Eine im 3zähligen Takt auf 3 Füllstutzen arbeitende BATES-Maschine kann von einem Mann bedient werden und packt bis zu 900 Sack in 1^h. Auf einem scheinbar noch vollkommeneren Prinzip beruht der elektromagnetische MIAG-Packer der MIAG, Braunschweig. Bei dieser Maschine, die sowohl für gewönliche Säcke als auch für Ventilsäcke eingerichtet werden kann, hat der bedienende Arbeiter nur den leeren Sack anzulegen; alles übrige, also das An- und Abstellen der Zementzufuhr und die Abnahme des gefüllten Sackes, erfolgt automatisch durch die abwechselnde Betätigung einer Reihe von Elektromagneten. Der MIAG-Packer ist in Abb. 302 dargestellt.

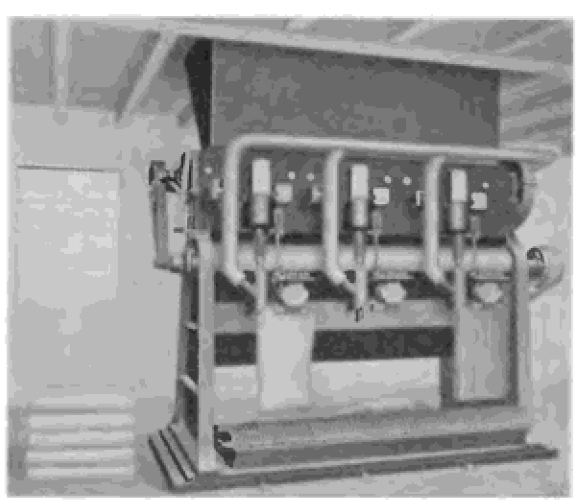


Abb. 302. MIAG-Packer der AMME-LUTHER-WERKE, Braunschweig.

Klasseneinteilung und Eigenschaften der Portlandzemente. Die wichtigste Eigenschaft des Portlandzementes ist sein Erhärtungsvermögen, und so finden wir, daß der Zement zu allen Zeiten vornehmlich nach dieser Eigenschaft beurteilt worden ist. Da verschiedene Zemente recht verschiedene Festigkeiten erreichen, und da auch die Geschwindigkeit des Erhärtungsvorgangs von Zement zu Zement sehr verschieden sein kann, so ist man in zahlreichen Ländern dazu übergegangen, den Portlandzement in Güteklassen einzuteilen. In Deutschland unterscheidet man neben dem gewöhnlichen Portlandzement den „hochwertigen" Portlandzement, von welchem man nach 3 Tagen bereits annähernd dieselbe Festigkeit verlangt, wie sie für einen gewöhnlichen Portlandzement nach 28 Tagen vorgeschrieben ist. Die hochwertigen Zemente werden in Österreich frühhochfeste Zemente, in anderen Ländern Superzemente, Standardzemente, Spezialzemente u. s. w. genannt; ihre Fabrikation ist auf die Iniative des österreichischen Staatsbahnrates SPINDEL zurückzuführen, welcher bereits vor dem Kriege darauf hinwies, daß die

Festigkeitseigenschaften des Portlandzementes weit über das damals bekannte Maß hinaus gesteigert werden können. Wichtig für die Herstellung hochwertiger Zemente ist neben bester technischer Einrichtung der Fabrik und sorgfältig geleiteter Fabrikation vor allem die richtige Abstimmung des Kalkgehaltes der Rohmischung; überdies wird die Fabrikation erleichtert, wenn auch die Hydraulefaktorenverhältnisse, d. h. die Mengenbeziehungen zwischen Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd, nach bestimmten Regeln abgestimmt werden. Schließlich spielt die Feinheit der Mahlung eine wichtige Rolle; dabei scheint es freilich mehr auf den „richtigen" Kornaufbau des Zementes als auf übergroße Feinheit anzukommen. Da zwischen den hochwertigen und den gewöhnlichen Portlandzementen grundsätzliche Unterschiede nicht bestehen, so soll bei der folgenden Besprechung der Eigenschaften diese Klasseneinteilung unberücksichtigt bleiben.

Der fertige Portlandzement stellt ein graugrünliches, schweres Pulver dar, das nach dem Anmachen mit Wasser meist in einigen Stunden abbindet und bei fortschreitender Erhärtung eine Festigkeit erreicht, die der Festigkeit guter Natursteine gleichkommt. Einen Überblick über die chemischen Zusammensetzungen der Portlandzemente gibt folgende Tabelle:

Kieselsäure . .	17–26%	Manganoxyd . .	0–3 %	Sulfidschwefel .	0–1%
Tonerde	4–12%	Magnesia	1–5 %	Alkalien	0–2%
Eisenoxyd	2–7 %	Schwefelsäureanhydrid .	½–2½%	Glühverlust . . .	½–5%
Kalk	57–66%				

Gut gebrannter Zement ist in Salzsäure vollständig löslich; ein mehr oder minder großer Gehalt an Unlöslichem, wie er in manchen Zementen vorkommt, ist sets ein Zeichen von mangelhaftem Brande. Da auch der beste Zement beim Lagern langsam Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft anzieht, so nimmt der Glühverlust des Zements mit steigendem Alter zu; bei normal gebrannten und einigermaßen frischen Zementen geht er aber nicht über wenige Prozente hinaus. Einen guten Maßstab für die Beurteilung des Erhärtungsvermögens bietet der Kalkgehalt des Zements; je höher er bei guter Raumbeständigkeit ansteigt, desto besser pflegt das Erhärtungsvermögen zu sein; übersteigt der Kalkgehalt aber ein gewisses Höchstmaß, so tritt Treiben ein.

Die kieselsäurereichen Zemente sind die typischen Langsambinder; sie zeigen hohe Anfangsfestigkeit nur bei sehr feiner Mahlung. Im Gegensatz hierzu liefern uns die tonerdereichen Zemente bei niederem Kalkgehalt die Raschbinder und bei hohem Kalkgehalt Zemente mit hoher Anfangsfestigkeit; eine unerwünschte Neigung zum Raschbinden kann bei ihnen durch Steigerung ihres Gehaltes an Eisenoxyd behoben werden. Wird die Tonerde ganz oder fast ganz durch Eisenoxyd ersetzt, so entstehen langsam bindende Zemente, die sich durch gute Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse auszeichnen. Der Gehalt an Manganoxyd ist fast immer sehr gering; innerhalb gewisser Grenzen kann das Manganoxyd das Eisenoxyd vertreten. Die in die Tabelle eingetragenen Höchstwerte für Magnesia und Schwefelsäureanhydrid dürfen nicht überschritten werden, da andernfalls die Gefahr des Treibens entsteht. In normal gebrannten Zementen kommt Sulfidschwefel (*CaS*) nicht vor, da diese Verbindung nur bei reduzierender Flamme entsteht, Portlandzement aber oxydierend gebrannt werden soll. Ein gewisser Alkaligehalt gelangt bei Verwendung alkalihaltiger Tone in den Zement, ist aber unerwünscht, weil er die Abbindezeit verkürzt und zu Ausblühungen an dem verarbeiteten Zement Veranlassung geben kann.

Erhärtung und Verarbeitung des Portlandzements. Die sachgemäße Verarbeitung des Portlandzements setzt einige Kenntnisse über die chemischen Vorgänge voraus, welche sich bei der Hydratation abspielen, weswegen wir der Besprechung der praktischen Mörtelbereitungsverfahren einige Mitteilungen über die Erhärtungstheorie vorausschicken.

Erhärtungstheorie. Bei der Hydratation des Portlandzements unterscheidet man gewöhnlich zwischen dem Abbinden und dem Erhärten. Mag diese Unterscheidung auch für die Praxis eine gewisse Bedeutung haben, so ist es doch bisher nicht gelungen, eine wissenschaftlich begründete Grenzlinie zwischen diesen beiden Vorgängen zu ziehen; der Abbindeprozeß geht vielmehr stetig in den Erhärtungsprozeß über, weswegen wir den Hydratationsprozeß vom wissenschaftlichen Standpunkt aus als ein einheitliches Ganzes betrachten. Konnte man den Portlandzement hinsichtlich seiner Entstehung noch als ein Vierstoffsystem aus Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd auffassen, so kommt man für den Erhärtungsprozeß unter Einbeziehung des Wassers bereits zu einem Fünfstoff- und unter Mitberücksichtigung des Gipses gar zu einem Sechsstoffsystem. Da eine systematische Behandlung so verwickelter Systeme in absehbarer Zeit kaum zum Ziele führen kann, so ist man für die theoretische Behandlung des Erhärtungsproblems vorläufig noch auf die Bearbeitung von Teilgebieten auf Grund empirischer Erfahrung angewiesen.

Aus der Analogie mit dem Gips hat man lange Zeit die Zementverfestigung auf eine Verfilzung von neugebildeten Krystallnadeln zurückgeführt. Diese Ansicht fand eine besonders starke Stütze in den Untersuchungen einer Reihe von Forschern, welche die Reaktionen zwischen Zement und Anmachewasser unter dem Mikroskop studierten, indem sie einzelne Zementkörner in das Wasser einbetteten und dann die Veränderung in der flüssigen Phase verfolgten. Wenn man in dieser Weise arbeitet, wie das namentlich von AMBRON, KAISERMANN, BLUMENTHAL und SCHEIDLER versucht wurde, so kann man in der Tat eine Reihe von Neubildungen beobachten, welche sich in der Entstehung von Plättchen, Nadeln und isotropen Gelmassen äußern. Durch Anwendung von Färbemethoden kann man in den chemischen Aufbau dieser Neubildungen Einblicke gewinnen, und so zeigt sich, daß die hexagonalen Plättchen entweder aus Kalkhydrat oder aus einem kalkreichen Hydroaluminat, wahrscheinlich dem Tricalciumhydroaluminat, bestehen; das neugebildete Hydrosilicat erscheint in Form äußerst feiner Krystallnadeln oder amorpher Gelmassen; beiden wird die Zusammensetzung des Monocalciumhydrosilicats von den meisten Forschern zugeschrieben. Den Nadeln des Hydrosilicates ähnlich sind die des Calciumsulfoaluminates, eines Doppelsalzes aus Tricalciumhydroaluminat und Gips. So bestechend es ist, die Erhärtung auf eine Verfilzung dieser Neubildungen zurückzuführen, so darf man doch nicht übersehen, daß von ihnen im Dünnschliff abgebundener Zemente nichts zu finden ist; es scheint, als wenn ihre Entstehung das Ergebnis einer weitgehenden Hydrolyse ist und die Reaktionen im Mörtelbett mit wenig Wasser ganz anders verlaufen. Wir glauben, daß die Reaktionen im Mörtellbett in das Gebiet der Kolloidchemie gehören und im Sinne der Erhärtungstheorie von MICHAELIS zu verstehen sind.

Nach MICHAELIS bildet sich aus Zement und Anmachewasser durch Zersetzung der Oberflächenpartien der Zementkörner eine amorphe Gelmasse, welche durch den Prozeß der „inneren Absaugung“ zum Erstarren gebracht wird. Unter dieser „inneren Absaugung“ ist zu verstehen, daß die zunächst noch unzersetzten Kerne der Zementkörner allmählich anfangen, sich zu hydratisieren: sie bilden hierbei neue Gelmassen und entziehen das für die Bildung dieser neuen Gelmassen nötige Wasser den lockeren zuerst gebildeten Gelmassen, wodurch diese zur Schrumpfung und Verfestigung gebracht werden. Dieser Prozeß schreitet weiter fort, bis die einzelnen Zementkörner bis in ihrem innersten Kern verbraucht sind, wozu es bei nicht allzu fein gemahlenen Zementen mehrerer Jahrzehnte bedarf; hat sich doch gezeigt, daß Zementproben, die 30 Jahre unter Wasser gelegen hatten, nach erneuter Feinmahlung noch einmal abbanden und erhärteten. Die primär gebildeten Gelmassen erfahren ganz langsam, wie es scheint, eine Strukturveränderung und werden allmählich mikrokrystallin, was man an der diffusen Aufhellung

erkennen kann, die Dünnschliffe aus ganz alten erhärteten Zementproben zwischen gekreuzten Nicols zeigen.

Weiß man auch nicht im einzelnen, welche neue Verbindungen sich bei der Hydratation bilden, so steht doch fest, daß ein Abbau der kalkreichsten Klinkermineralien stattfindet, und daß der erhärtete Zement freies Kalkhydrat enthält; wahrscheinlich stammt dieses aus dem Tricalciumsilicat des Klinkers, das bei der Hydratation in ein Dicalciumhydrosilicat überzugehen scheint. Die Verbindungen der Tonerde und des Eisenoxydes hydratisieren sich wahrscheinlich, ohne Kalkhydrat in Freiheit zu setzen.

Wenn auch guter Portlandzement nach landläufiger Auffassung völlig raumbeständig ist, so gilt doch diese Behauptung nur mit gewissen Einschränkungen. Die im abgebundenen Zement enthaltene Gelmasse besitzt, wie das JESSER gezeigt hat, je nach ihrem Wassergehalt einen wechselnden Dampfdruck, was zur Folge hat, daß sie sich jeweils mit der umgebenden Atmosphäre ins Gleichgewicht setzt. Je nach den Verhältnissen wird dabei Wasser aufgenommen oder abgegeben, und diese Vorgänge gehen mit entsprechender Dehnung und Schrumpfung der Zementmasse einher. Bleiben auch diese Bewegungen bei normalen Verhältnissen gering, so können sie doch niemals ganz übersehen werden, und besonders die Schrumpfung (Schwindung) ist es, die sich bei größeren Bauwerken oft unangenehm bemerkbar macht.

Sehr viel bedenklicher sind die Mängel an Raumbeständigkeit, die sich aus dem sog. Treiben des Zements ergeben. Darunter versteht man eine gewaltsame, am erhärteten Zement zuweilen auftretende Dehnung, die immer mit erheblichem Festigkeitsrückgang, meist mit Rißbildung und oft mit völligem Zerfall der Masse verbunden ist. Das Treiben kann verschiedene Ursachen haben; man unterscheidet Kalktreiben, Magnesiatreiben und Gipstreiben. Kalktreiben tritt auf, wenn der Zement im ganzen oder stellenweise einen zu hohen Kalkgehalt besitzt. Im ganzen wird der Kalkgehalt natürlich zu hoch sein, wenn Fehler beim Ansatz der Rohmischung vorgekommen sind; auch richtig angesetzte und gut aufbereitete Rohmasse kann treibenden Zement liefern, wenn mit reduzierendem Feuer gebrannt wurde. Durch die reduzierende Flamme wird das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduziert und da letzteres keinen Kalk zu binden vermag, so fehlt es in der an sich richtigen Mischung an den notwendigen Hydraulefaktoren, um den Kalk vollständig zu binden: der reduzierend gebrannte Klinker liefert einen treibenden Zement. Einen treibenden Zement, der wohl an sich richtig in seiner Kalkhöhe steht, der aber in einzelnen Teilen zu kalkreich ist, erhält man, wenn die Masse nicht hinreichend fein gemahlen oder ungenügend gebrannt wird; dann kann im Feuer nicht die notwendige Bindung zwischen Kalk und Ton zustande kommen, und hierdurch entsteht eine Treibneigung, die sich genau so äußert, als wenn der Zement im ganzen zu hoch im Kalk gehalten wäre. Die Ursachen für das Magnesiatreiben scheinen ähnlicher Natur zu sein wie die für das Kalktreiben; Portlandzement treibt, wenn sein Magnesiagehalt eine bestimmte Grenze überschreitet, welche mit etwa 8% angenommen werden kann. Man schützt sich gegen das Magnesiatreiben durch die Vorschrift, daß der Portlandzement nicht mehr als 5% Magnesia enthalten darf. Über die Ursachen des Gipstreibens haben die Arbeiten von CANDLOT und MICHAELIS die erste Aufklärung gebracht. Wenn Gips gleichzeitig mit Kalk, Tonerde und Wasser zusammentrifft, so bildet sich eine sehr wasserreiche Doppelverbindung, die als Calciumsulfoaluminat bezeichnet wird und wahrscheinlich die Formel $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 30\,H_2O$ hat. Das Gipstreiben ist besonders deswegen gefährlich, weil es nicht nur bei Benutzung zu gipsreichen Zements auftritt, sondern weil es sich auch zeigt, wenn Portlandzement normaler Zusammensetzung nachträglich mit Wässern in Berührung kommt, welche lösliche Sulfate enthalten. Man beobachtet es daher bisweilen bei Bauten, die dem Angriff von Meerwasser,

Moorwasser und bestimmten Grubenwässern ausgesetzt sind. Gegen das aus einem zu hohen Gipsgehalt stammende Treiben schützt man sich durch die Vorschrift, daß Portlandzement nicht mehr als 2,5% SO_3 enthalten darf.

Prüfung des Portlandzements. Portlandzement wird meist in Säcken geliefert, für welche die 50 *kg*-Packung gebräuchlich ist. Der Zement soll an geschützten, trockenen Orten gelagert und vor allen Dingen vor Feuchtigkeit bewahrt werden; dann ist er fast unbegrenzt haltbar. Wenn auch der Zement zumeist von den Fabriken in bester Güte geliefert wird, so tut der Verbraucher doch gut, jede eintreffende Sendung sofort nach Empfang einer Prüfung zu unterziehen. Ausführliche Vorschriften für eine solche Prüfung finden sich in den Normen (s. u.). In der Regel und bei beschränkten Verhältnissen genügt aber eine abgekürzte Prüfung, welche sich auf das Anrühren einiger Kuchen beschränkt, an denen man die Abbindezeit, die Erhärtung und die Raumbeständigkeit beobachtet. Solche Kuchen fertigt man an, indem man 100 *g* Zement mit etwa 25 *g* Wasser durcharbeitet und die entstehende Masse auf einer Glasplatte durch Rütteln ausbreitet. Man überläßt die Kuchen, vor Austrocknung geschützt, sich selbst und stellt durch Prüfen mit dem Fingernagel fest, wann das Abbinden beginnt und wann der Zement fertig abgebunden hat; letzteres ist geschehen, wenn durch den Druck des Nagels kein merklicher Eindruck mehr hervorgerufen wird. Nach 24^h löst man den Kuchen von der Platte und prüft ihn durch Zerbrechen auf seine Festigkeit; bei einiger Übung besitzt man bald die nötige Erfahrung, um sich auf diese Weise ein Urteil auch über die Erhärtungsenergie des Zements zu bilden. Eine vollständige Prüfung auf Raumbeständigkeit ist nur möglich, wenn man die Kuchen 28 Tage lang unter Wasser aufbewahrt; sie müssen hierbei scharfkantig, eben und rißfrei bleiben. Darüber aber, ob bei dem Zement die Gefahr des Kalktreibens vorliegt, kann man sich ein beschleunigtes Urteil bilden, wenn man den abgebundenen Zement der Kochprobe unterwirft. Man setzt zu diesem Zweck die Kuchen mit kaltem Wasser an, erwärmt langsam zum Sieden und hält dann einige Stunden im Kochen. Bleibt der Zement hierbei scharfkantig, eben und rißfrei, so ist Kalktreiben nicht zu befürchten. Es sei aber ausdrücklich gesagt, daß die Kochprobe über Magnesia- und Gipstreiben keine Auskunft gibt. Sofern eine normenmäßige Prüfung des Zements bei der Abnahme nicht stattgefunden hat, empfiehlt es sich immer, eine Probe des Zements in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren, um auf diese Weise die Möglichkeit für eine spätere Prüfung zu haben. Das ist deswegen nötig, weil sich die Güte der verarbeiteten Zemente an den abgebundenen Werkstücken später meist nicht mehr zuverlässig feststellen läßt.

Für die Prüfung des Portlandzements sind von der Staatsregierung unter der Bezeichnung „Normen für die einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandzement“ bestimmte Vorschriften erlassen worden. Die Normen sind wiederholt (zuletzt 1909) nach dem Stande der Technik revidiert worden; z. Z. (1930), steht eine wesentlich geänderte Neuausgabe bevor; aus ihr seien wenigstens die in Aussicht genommenen Festigkeitsvorschriften hier erwähnt:

	Zugfestigkeit			Druckfestigkeit			
	3 Tage Wasserlagerung	7 Tage Wasserlagerung	28 Tage gemischte Lagerung	3 Tage Wasserlagerung	7 Tage Wasserlagerung	28 Tage Wasserlagerung	28 Tage gemischte Lagerung
Gewöhnlicher Portlandzement	– *kg*	18 *kg*	30 *kg*	– *kg*	180 *kg*	275 *kg*	350 *kg*
Hochwertiger Portlandzement	25 „	– „	40 „	250 „	– „	– „	500 „

Entscheidend in Streitfällen ist nur die Druckfestigkeit. Im übrigen wird auf den direkten Bezug der „Normen“ aus dem Buchhandel verwiesen.

Verarbeitung. Portlandzement ist im allgemeinen langsambindend, und jedenfalls soll man überall da, wo man Langsambinder benutzen kann, auch mit Langsambindern arbeiten. Rasch bindender Zement kommt nur für ganz bestimmte Anwendungsgebiete in Frage, so für das Abgießen von Ornamenten, für Betonierung in fließendem Wasser, bei der Ausführung von Abdichtungen und bei manchen anderen Gelegenheiten; auch für Putz- und Gesimsarbeiten wird gern ein etwas schneller bindender Zement benutzt, da ein rasches Anziehen des Zements die Bauausführung bei derartigen Arbeiten erleichtert. Reiner Zementmörtel ohne Sandzusatz wird nur in Ausnahmefällen verarbeitet, und seine Benutzung kann überhaupt nur bei Bauausführungen in Frage kommen, die dauernd feucht bleiben, also bei Zementarbeiten unter Wasser oder in feuchtem Erdreich. Die Benutzung reinen Zementmörtels für Luftbauten ist unbedingt zu verwerfen, weil solch reiner Zementmörtel an der Luft stets schwindrissig wird. Aus diesem Grunde ist auch das vielfach beliebte Abglätten von Putzflächen oder von Zementestrichen mit reinem Zement unter allen Umständen zu verwerfen. In der Regel wird also der Zement mit Sand verarbeitet. Der zur Mörtelbereitung benutzte Sand soll frei von fremden Beimengungen, vor allem von Ton, sein, soll gemischtes, scharfkantiges Korn haben und hohe Eigenfestigkeit besitzen. Unreiner Sand muß für bessere Zementarbeiten durch Schlämmen von seinen Verunreinigungen befreit werden. Wenn guter Bausand nicht zur Verfügung steht, so kann an seiner Stelle künstlich bereiteter Ge-

steinssplitt benutzt werden (s. Kunststeine, Bd. VII, 83). Das Mischungsverhältnis zwischen Zement und Sand richtet sich nach dem Verwendungszweck und liegt in der Regel zwischen 1:3 und 1:6. Im allgemeinen arbeitet man schon aus Gründen der Sparsamkeit mit möglichst mageren Mörteln; bestimmend ist hierfür aber auch der Umstand, daß die Raumbeständigkeit des Mörtels umso besser ist, je mehr Sand und je weniger Zement er enthält; dies gilt in besonders hohem Maße für Zementmörtel, der zu Luftbauten dienen soll; Mörtel, die fetter als im Verhältnis 1:3 angesetzt sind, sind bei Luftbauten immer der Gefahr des Schwindrissigwerdens ausgesetzt. Von großer Wichtigkeit ist auch die Auswahl des Anmachewassers und die richtige Bemessung des Wasserzusatzes. Das Wasser soll möglichst rein sein; trübe, tonige Wässer und solche, die lösliche Salze, vor allem Sulfate, enthalten, sind unter allen Umständen zu vermeiden. In der Bemessung des Wasserzusatzes sei man so sparsam wie irgend möglich, da auch ein zu hoher Wasserzusatz die Gefahr des Schwindrissigwerdens erhöht und die Festigkeit herabsetzt. Wo es auf hohe Festigkeit nicht ankommt, streckt man den Zementmörtel durch Kalkzusatz. Derartige Mischungen aus Kalk und Zementmörtel bezeichnet man als „verlängerte Zementmörtel". Bei ihrer Bereitung werden, wie überhaupt bei der Mörtelbereitung, Zement und Sand zunächst trocken vorgemischt und dann mit dem zu Milch verdünnten Kalkbrei versetzt und durchgearbeitet. Der verlängerte Zementmörtel zeichnet sich durch besondere Geschmeidigkeit aus und erreicht eine größere Dichte als gewöhnlicher Zementmörtel.

Nach der Verarbeitung ist der Zementmörtel vor Austrocknung zu schützen, bis er vollständig abgebunden hat. Würde man diese Vorsichtsmaßregel versäumen, so würde der Mörtel infolge vorzeitiger Austrocknung an Festigkeit einbüßen; in dieser Beziehung ist ganz besondere Vorsicht bei trockener, warmer Witterung geboten. Bei strengem Frost müssen Zementarbeiten unterbleiben, weil der Mörtel andernfalls durch Einfrieren am Abbinden gehindert würde; ausnahmsweise kann man sich durch Benutzung heißen Anmachewassers helfen. Ganz zu verwerfen ist aber das vielfach beliebte Zusetzen von Kochsalz zum Mörtel, da hierdurch der Mörtel schwer geschädigt wird; zu gestatten ist höchstens ein geringer Zusatz von $CaCl_2$, der 2%, auf den Zement gerechnet, nicht übersteigen soll. Gegen Frost und Hitze ist abgebundener Zementmörtel in hohem Maße unempfindlich, ebenso gegen die Einflüsse der Atmosphäre und neutraler oder alkalischer Wässer, sofern diese nicht gelöste Salze enthalten. Säuren und manche Salzlösungen zerstören den Zementmörtel. Zu den Säuren in diesem Sinn ist bereits kohlensäurehaltiges Wasser zu rechnen, wenn es dauernd auf Zementmörtel oder Beton einwirkt. Von den Salzen sind es ganz besonders die löslichen Sulfate, die, wie schon oben gesagt, durch Bildung von Calciumsulfoaluminat zu einer vollständigen Zerstörung des Zements führen. In höheren Konzentrationen wirken aber auch Chloride und Nitrate schädigend, besonders wenn sie als Base Magnesia enthalten. Über die chemischen Vorgänge, auf die diese Zerstörungen zurückzuführen sind, ist man vielfach noch im Unklaren; im ganzen hat sich gezeigt, daß hoher Gehalt an Kieselsäure und an Eisenoxyd die Widerstandsfähigkeit des Zements erhöht, tonerdereiche Zemente dagegen, besonders wenn sie hoch im Kalk stehen, vornehmlich gefährdet sind.

Aus dieser Erkenntnis heraus hat man sich nach Abhilfsmitteln umgesehen. Diese bestehen in der Verwendung kalkbindender Zuschläge, die uns in den Puzzolanen zur Verfügung stehen, und von denen der Traß der wichtigste ist. Im übrigen ist es ja klar, daß Mörtel und Beton dem Angriff chemischer Agenzien umso besser widerstehen müssen, je dichter der Mörtel ist; daher verwendet man für Bauten, die aggresiven Wässern ausgesetzt sind, möglichst fette Mischungen, ev. unter Zugabe von Dichtungsmitteln, die wir sogleich noch zu besprechen haben werden. In anderer Weise schützt man Zementbauwerke gegen aggressive Wässer,

indem man sie mit einer Isoliermasse belegt, die den Angriff solcher Wässer überhaupt unmöglich macht und von denen Asphalt wohl am häufigsten zur Anwendung gelangt. Werden solche Isoliermassen mit der nötigen Sorgfalt angebracht, so gewähren sie einen vorzüglichen Schutz; bei mangelhafter Ausführung besteht aber die Gefahr, daß sich in der Schutzmasse Risse bilden und so von diesen aus die Zerstörung einsetzt.

Auch wenn volle Wasserdichtigkeit von Zementmörtel oder Beton verlangt wird, muß man mit fetten Mischungen arbeiten, etwa 1 Tl. Zement auf 2 bis $2^1/_2$ Tl. Sand. Vorzuziehen ist es jedoch, in solchen Fällen besondere Dichtungsmaßnahmen zu ergreifen, sei es, daß man wasserabweisenden Zement benutzt, sei es, daß man dem Mörtel geeignete Dichtungsmittel zusetzt. Dichtungsmittel für Zementmörtel werden unter verschiedenen Namen, wie Ceresit, Aquabar, Asphaltemulsion u. s. w., in den Handel gebracht. Sie alle bestehen aus bituminösen Stoffen, oft in Verbindung mit Kalkseifen und Tonseifen, und ihre Wirkung beruht stets darauf, daß durch das zugesetzte Dichtungsmittel eine Porendichtung herbeigeführt wird. Ein Zement, dem solche Dichtungsmittel schon bei der Fabrikation zugesetzt sind, ist der Siccofixzement; er benetzt sich etwas schwer mit dem Anmachewasser, wird im übrigen aber wie gewöhnlicher Portlandzement verarbeitet und liefert schon in Mischung von 1 Tl. Zement zu 3 Tl. Sand einen völlig wasserdichten Mörtel.

Zuweilen hat man Putzfächen aus Zement mit einem Ölfarbenanstrich zu versehen. Hierbei ist besondere Vorsicht nötig, weil der bei der Erhärtung des Mörtels sich bildende freie Kalk durch seine Ätzwirkung den Anstrich zerstören kann. Man arbeitet in der Weise, daß man die zu bemalende Fläche nach dem Abbinden des Zements mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt. Hierdurch wird der Kalk in den Oberflächenpartien des Mörtels neutralisiert und unschädlich gemacht. Auch ein Bestreichen der Putzfläche mit KESSLERschen Fluaten (s. Bd. V, 412) hat sich für diesen Zweck als nützlich erwiesen.

3. *Gemischte silicatische Bindemittel.*

Die gemischten hydraulischen Bindemittel sind die Mörtel aus latent hydraulischen Stoffen. Wie wir bereits bei der Besprechung der allgemeinen Einteilung der Mörtelstoffe angeführt haben, begegnen uns latent hydraulische Stoffe teils als natürlich vorkommende Gesteine, teils als industrielle Abfallprodukte. Unter ihnen nehmen die basischen Hochofenschlacken wegen ihrer hervorragenden hydraulischen Eigenschaften eine Vorzugsstellung ein, und aus Gründen der Übersichtlichkeit wollen wir daher die Hochofenschlacken und die aus ihnen zu gewinnenden Zemente zunächst behandeln.

Zemente aus Hochofenschlacke. Unter Hochofenschlacke verstehen wir jene Schmelze, die sich im Hochofen aus den erdigen Bestandteilen der verhütteten Eisenerze und den Zuschlagstoffen bildet, und die sich im unteren Teile des Ofens über dem geschmolzenen Eisen ansammelt, von wo sie von Zeit zu Zeit abgelassen wird (s. Bd. IV, 218). Nur diese bei der metallurgischen Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen anfallende Schlacke hat mörteltechnischen Wert, und nur an sie ist gedacht, wenn in der Zementindustrie von Schlacken schlechthin die Rede ist; Schlacken aus anderen metallurgischen Prozessen und alle Verbrennungsschlacken kommen für die Herstellung von hydraulischen Bindemitteln z. Z. noch nicht in Frage, wenn auch gewisse Ansätze für ihre Verwertung vorhanden sind. Die im Hochofenprozeß sich bildenden Schlacken haben eine etwas verschiedene Zusammensetzung je nach der Eisensorte, die im Hochofen erblasen wird; wir unterscheiden Gießereieisenschlacke, Spiegeleisenschlacke, Manganeisenschlacke u. s. w. Von ihnen sind ganz besonders die hochbasischen Schlacken, die bei der Herstellung des Gießereiroheisens entstehen, für die Zementerzeugung wertvoll, und von ihnen soll

daher im folgenden vorwiegend die Rede sein. Es soll ihre Behandlung mit einer wissenschaftlichen Besprechung beginnen und ihr die technischen Fabrikationsmethoden der Zemente aus Hochofenschlacke folgen.

Wissenschaftliche Grundlagen der hydraulischen Schlacken. Die basischen Gießereischlacken bestehen wie der Portlandzement in der Hauptsache aus Kalk, Tonerde und Kieselsäure; sie sind also dem Portlandzement nahe verwandt und von ihm nur durch das quantitative Verhältnis ihrer Bestandteile verschieden. Demgemäß liegt das Gebiet der Schlacken wegen ihres geringen Kalkgehalts in der bekannten Dreieckdarstellung etwas weiter von der Kalkecke entfernt als das der Portlandzemente. Im einzelnen ergeben sich die Verhältnisse aus Abb. 284 (s. o.). Man sieht, daß auch die Hochofenschlacken nur einen kleinen Ausschnitt des ganzen Dreiecks für sich beanspruchen, wenn auch ihr Gebiet etwas größer ist als das der Portlandzemente. Die Grenzwerte der analytischen Zusammensetzung sind etwa die folgenden:

Kieselsäure	27–36%	Kalk	30–52%
Tonerde	7–25%	Magnesia	1–20%
Eisenoxydul	½–2%	Schwefelsäureanhydrid	0–1%
Manganoxydul	0–5%	Sulfidschwefel	½–5%

Zu dieser Übersichtstabelle sei bemerkt, daß Schlacken mit 30—40% Kalk nur dann als hochbasisch gelten können, wenn sie gleichzeitig beträchtliche Magnesiamengen enthalten und wenn der Gehalt an Kalk und Magnesia zusammen mindestens 45% ausmacht.

Während wir gesehen haben, daß der Portlandzement ein Mineralgemenge einer ganzen Reihe von Klinkermineralien darstellt, besitzen die Hochofenschlacken gerade dann ihren höchsten hydraulischen Wert, wenn sie aus dem Schmelzfluß einheitlich, d. h. glasig und ohne die Ausbildung differenzierter krystalliner Individuen, erstarrt sind. Je langsamer die Schlacke erkaltet, desto vollständiger verläuft die Ausscheidung krystalliner Verbindungen, die vorwiegend der Metasilicatreihe (Pyroxene) und der Akermanit-, Gehlenit-, Melilithreihe angehören. Bei schneller Abkühlung bleibt dagegen der amorphe Zustand des Schmelzflusses erhalten, und es findet glasige Erstarrung statt. Grundsätzlich kann jede Schlacke durch sehr schnelle Abkühlung als Glas erhalten werden. Es bestehen in dieser Beziehung aber gewisse Unterschiede, die durch die chemische Zusammensetzung der Schlacken bedingt sind: Je höher der Kalkgehalt einer Schlacke ist, desto mehr neigt sie zum Entglasen, und da auf der andern Seite eine Schlacke mörteltechnisch umso wertvoller ist, je kalkreicher sie ist, so ist die glasige Erstarrung allein noch kein zuverlässiger Maßstab für ihre Beurteilung. Eine kalkreiche, etwas entglaste Schlacke besitzt in der Regel bessere hydraulische Eigenschaften als eine rein glasig erstarrte, aber kalkärmere Schlacke.

Nach den bahnbrechenden Untersuchungen von PASSOW haben wir bei allen Hochofenschlacken den Träger der Erhärtung in den glasig erstarrten Anteilen der Schlacke zu erblicken; das Glas allein ist aber noch kein Mörtelstoff; denn es verhält sich nach dem Feinmahlen beim Anmachen mit Wasser fast ganz indifferent, und eben dies ist ja der Grund dafür, daß auch die schnell gekühlten Schlacken als latent hydraulisch bezeichnet worden sind; erst durch die Einwirkung eines alkalischen (oder sulfatischen) Erregers wird die glasige Schlacke in einen Mörtelstoff umgewandelt. Als alkalischer Erreger in diesem Sinn kann jeder Stoff gelten, der bei der Berührung mit Wasser Hydroxylionen abspaltet, in einfachster Weise etwa ätzendes Alkali oder Kalkhydrat. Tatsächlich werden auch Zemente aus Hochofenschlacke durch gemeinsames Vermahlen von glasiger Schlacke mit Kalkhydrat hergestellt; in der Regel bevorzugt man aber den Zusatz von Portlandzement, der, wie wir ja früher gesehen haben, beim Anmachen mit Wasser freies Kalkhydrat abspaltet.

Abgesehen von ihrem physikalischen Formzustand ist der hydraulische Wert einer Schlacke von ihrer chemischen Zusammensetzung abhängig. Maßgebend in dieser Beziehung ist in erster Linie der Kalkgehalt; je kalkreicher die Schlacke ist, desto energischer pflegt sie unter der Einwirkung von Erregern zu erhärten. Besonders zu beachten ist aber, daß in den Schlacken der Kalk in weiten Grenzen durch die Magnesia ersetzt werden kann, und daß daher eine Schlacke bei verhältnismäßig geringem Kalkgehalt auch dann als hochbasisch und hydraulisch wertvoll gelten muß, wenn nur die Summe von Kalk und Magnesia entsprechend hoch ist. Hieraus ergibt sich, daß der Magnesiagehalt der Schlacken unter einem ganz andern Gesichtswinkel betrachtet werden muß als der der Portlandzemente. Fast die gleiche Bedeutung wie hoher Kalkgehalt besitzt für die Schlacke ein hoher Gehalt an Tonerde, und selbst verhältnismäßig kalkarme Schlacken können beste Mörtelbildner liefern, wenn sie nur recht hoch in der Tonerde stehen. Dagegen macht ein hoher Gehalt an Kieselsäure die Schlacken reaktionsträge; zwar gelingt es besonders leicht, kieselsäurereiche Schlacken bei der Abkühlung glasig erstarren zu lassen; aber dieser Vorzug wird durch die Reaktionsträgheit der kieselsäurereichen Schlacken bei weitem aufgehoben. Der Eisengehalt der Schlacken ist bei normalem Ofengang gering, da die Aufgabe des Hochofenprozesses ja gerade darin besteht, das Eisen so vollständig wie möglich aus dem Schmelzfluß zur Abscheidung zu bringen. Soweit die Schlacken Verbindungen des Eisens enhalten, liegt es stets in der Oxydulform vor. Ein ständiger Begleiter der Hochofenschlacken ist das Schwefelcalcium, das durch den Schwefelgehalt der Brennstoffe und zuweilen auch der Eisenerze in die Schlacke gelangt. Da sich das Schwefelcalcium bei der Erhärtung der Schlacken in Gips verwandelt, so könnte man zunächst befürchten, daß es die Veranlassung zum Gipstreiben bilden könnte. Die Erfahrung hat indessen gezeigt, daß diese Gefahr nicht besteht; das hat seine Ursache darin, daß die Zemente aus Hochofenschlacke nicht nur hohe Gipszusätze vertragen, ohne Treiben zu zeigen, sondern durch gesteigerte Gipszusätze sehr in ihrer Erhärtung gefördert werden, ja, daß bei tonerdereichen Schlacken der Gips unmittelbar als Erreger wirken und die alkalische Erregung in weitem Maße ersetzen kann (sulfatische Erregung). Bei der Verhüttung manganhaltiger Eisenerze gelangen zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen von Manganoxydul in die Schlacken. Im ganzen genommen, ist ein gewisser Mangangehalt der Schlacken unbedenklich; übersteigt er jedoch einige Prozente, so werden auch sonst günstig zusammengesetzte Schlacken reaktionsträge.

Die Erhärtung der glasigen Schlacken kommt, wie schon gesagt, unter der Einwirkung eines alkalischen (oder sulfatischen) Erregers zustande. Die Vorgänge, die sich hierbei abspielen, sind in ihren Einzelheiten noch nicht geklärt. Die mikroskopische Untersuchung hat aber gezeigt, daß bei der Hydratation der Zemente aus Hochofenschlacke im ganzen dieselben Neubildungen auftreten wie bei der Erhärtung des Portlandzementes; jedenfalls haben wir auch hier den Schlüssel für die hydraulische Erhärtung in erster Linie in der Entstehung kolloider Neubildungen (Calciumhydrosilicat) zu suchen.

Fabrikation der Zemente aus Hochofenschlacke. Da die Hochofenschlacken qualitativ dieselben Bestandteile wie der Portlandzement enthalten und von ihm nur durch ihren wesentlich geringeren Kalkgehalt unterschieden sind, so lag es nahe, das Minus an Kalk zum Zweck der Gewinnung eines hydraulischen Bindemittels durch einen nachträglichen Zusatz von Kalkhydrat und gemeinsame Feinmahlung beider Bestandteile auszugleichen. In der Tat ist der erste Zement aus Hochofenschlacke von Eugen Langen im Jahre 1862 nach diesem Verfahren hergestellt und dabei ein Bindemittel erhalten worden, das dem damals fabrizierten Portlandzement in seiner Güte nicht allzu weit nachstand. Man hat diese Mischung aus gemahlener granulierter Schlacke und Kalkhydrat als Schlackenpuzzolanzement bezeichnet, weil man in der Schlacke den Zusatz sah, durch den der

unhydraulische Kalkmörtel hydraulische Eigenschaften erhielt, und seit jener Zeit werden die Schlacken unter die Puzzolanen eingereiht, obwohl sie nach unserer heutigen Auffassung als hochhydraulische Mörtelbildner dem Portlandzement jedenfalls viel näher stehen als den natürlichen Puzzolanen.

Da die Schlackenpuzzolanzemente beim Erhärten an der Luft stark schwinden und die Festigkeit zu wünschen übrig läßt, so hat man die Fabrikation dieser Zementart ziemlich allgemein aufgegeben und statt des Kalkhydrates den Portlandzementklinker als alkalischen Erreger eingeführt. Auf diese Art entstehen die Hüttenzemente, die also aus Mischungen von granulierter, basischer Hochofenschlacke und Portlandzementklinker mit passend bemessenem Gipszusatz bestehen. Um eine mißbräuchliche Verwendung minderwertiger Schlacken lediglich zur „Streckung" des Portlandzementes auszuschließen, dürfen für die Herstellung der Hüttenzemente nur solche Schlacken verwendet werden, deren Charakter als „hochbasisch" dadurch gesichert ist, daß ihre analytische Zusammensetzung der Formel

$$\frac{CaO + MgO + \frac{1}{3}Al_2O_3}{SiO_2 + \frac{2}{3}Al_2O_3} > 1$$

entspricht. Je nach der Menge des Klinkeranteils unterscheidet man Eisenportlandzemente und Hochofenzemente, erstere mit mehr als 70% Klinker, letztere mit mehr als 15%, aber weniger als 70% (meistens mit etwa 30—50%) Klinker. Für die Herstellung der Eisenportlandzemente sind vornehmlich die kieselsäurereichen, für die Herstellung von Hochofenzement vornehmlich die tonerdereichen Hochofenschlacken geeignet.

Die praktische Herstellung der Zemente aus Hochofenschlacke hat an die Tatsache anzuknüpfen, daß nur die schnell gekühlten Schlacken hydraulische Eigenschaften besitzen, während die langsam erkalteten, krystallinischen Block- oder Stückschlacken und ganz besonders die zuweilen durch Zerrieseln aus ihnen entstehenden Hüttenmehle unhydraulisch sind. Die erste Aufgabe für die Herstellung von Zementen aus Hochofenschlacke muß also darin bestehen, die den Hochofen verlassenden Schlacken schnell abzukühlen und sie in den glasigen Zustand überzuführen. Hierfür stehen verschiedene Wege offen.

Schon zu einer Zeit, wo man an eine planmäßige Verwendung der Schlacken für die Mörtelbereitung noch nicht dachte, hat man die Schlacken durch Einlaufenlassen in fließendes Wasser abgeschreckt und dabei ein körniges Produkt gewonnen, das man als Hüttensand, Schlackensand oder wassergranulierte Schlacke bezeichnete. Man hat dieses Verfahren ursprünglich eingeführt, um die von den Hochöfen fortzuschaffenden Schlacken möglichst bequem handhaben zu können; heute bildet der Hüttensand das Hauptausgangsmittel für die Gewinnung der Zemente aus Hochofenschlacke. Im einzelnen gestaltet sich die Gewinnung des Hüttensandes so, daß man die glühende Schlacke in eine Rinne mit schnell fließendem Wasser einlaufen läßt. Die Schlacke wird von dem Wasserstrom ergriffen, abgekühlt und als körniger Hüttensand einer Absitzgrube zugeführt, während das von der Schlacke befreite Wasser fortgeht. Aus der Absitzgrube wird der Hüttensand gewöhnlich durch ein Becherwerk mit siebartig ausgebildeten Bechern entnommen und nun, während das Wasser in der Hauptsache abtropft, als feuchter Hüttensand der Zementfabrik zugeführt. Hier gelangt er in Trockentrommeln, welche ihn von dem noch mitgeführten Wasser befreien, das in der Regel etwa 30% des Gewichts des feuchten Hüttensandes beträgt, das aber bei den sog. schaumigen Schlacken auch bis auf 50% steigt. Die Trocknung des Hüttensandes erfordert besondere Aufmerksamkeit, weil ein Überhitzen des Schlackensandes vermieden werden muß. Wird der Hüttensand über dunkle Rotglut hinaus erhitzt, so finden ähnliche Krystallisationsprozesse statt wie bei der langsamen Erkaltung der Stückschlacken, und der Hüttensand büßt an hydraulischem Erhärtungsvermögen ein.

Einen zweiten Weg zur schnellen Kühlung der glühend flüssigen Hochofenschlacke bietet die Luftgranulation, d. h. ein Verfahren, bei welchem die glühende Schlacke zerstäubt und im Zustande feiner Verteilung mit der Luft in innige Berührung gebracht wird. Die von PASSOW in die Zementfabrikation eingeführte Luftgranulation hatte ursprünglich zum Ziel, die Schlacke in eine Modifikation überzuführen, in der sie ohne alle Zusätze nach der Vermahlung wie Portlandzement abband und erhärtete. Ein entscheidender Erfolg nach dieser Richtung ist der Luftgranulation aber nicht beschieden gewesen, obwohl viele Erfinder sich bemüht haben, sie zu vervollkommnen. Immer wieder hat sich gezeigt, daß Zemente aus luftgranulierten Schlacken allein niemals lagerbeständig sind; sie können, wie wir heute wissen, auch gar nicht lagerbeständig sein, weil die geringe Menge krystallinisch erstarrter Schlacke (die als alkalischer Erreger wirkt) ein viel zu kleines Kalkreservoir darstellt: Unter der Einwirkung des Wasserdampfes und des Kohlendioxyds der Luft verliert die krystallinische Schlacke ihr Kalkabspaltungsvermögen und damit der Zement seine Bindefähigkeit. Erst durch den Zusatz eines ausgiebigeren Kalkspeichers, wie ihn der Portlandzementklinker bildet, konnte auch den Zementen aus luftgranulierten Schlacken die notwendige Lagerbeständigkeit gegeben werden.

Für die mechanische Zerstäubung benutzt man bei der Luftgranulation rotierende Teller oder Rippenwalzen, auf welche der Schlackenstrahl auffließt; er wird von den mechanischen Schleudervorrichtungen ergriffen, zerrissen und zweckmäßigerweise in eine etwas geneigt gelagerte Kühltrommel hineingeschleudert, in welcher die Schlacke sich als körniger Grieß ansammelt und welche sie am unteren Ende abgekühlt und unmittelbar verwendungsbereit verläßt. An Stelle der mechanischen Zerstäubungsvorrichtung hat man mit gutem Erfolge auch die Zerstäubung mit Hilfe gespannten Dampfes oder mit Preßluft eingeführt. Der Luft- oder Dampfstrom, der aus einer Düse austritt, ergreift den frei herabfallenden Schlackenstrahl und bläst die Schlacke als feines Granulat in die Kühltrommel.

Die luftgranulierte Schlacke besitzt gegenüber dem Hüttensande den Vorzug, daß sie nicht getrocknet zu werden braucht. Trotzdem wird von den Zementfabrikanten meistens der Hüttensand als Ausgangsmaterial für die Fabrikation benutzt, teils weil durch die Luftgranulation keine so vollkommene und so schnelle Kühlung wie durch die Wassergranulation erreicht wird, teils auch, weil die luftgranulierte Schlacke in der Regel wesentlich schwerer mahlbar ist als der Hüttensand.

Eisenportlandzement. Da der Eisenportlandzement eine Mischung aus mindestens 70 Tl. Portlandzement und höchstens 30 Tl. Hochofenschlacke ist, so besteht die Hauptaufgabe bei seiner Herstellung in der Fabrikation des Klinkers. Die Wege, die hier beschritten werden, gleichen fast vollständig jenen, die wir bei der Herstellung des Portlandzements aus natürlichen Rohstoffen kennengelernt haben; nur daß an Stelle des Tons oder des Tonmergels die Hochofenschlacke tritt. Dabei ist es für diesen Teil des Fabrikationsprozesses natürlich gleichgültig, in welchem Zustande — ob glasig oder krystallin — sich die Schlacke befindet; denn sie erfährt in der Sinterung ja eine vollständige Umwandlung in die Klinkermineralien und verschwindet als solche. Als Aufbereitungsverfahren für die Herstellung von Portlandzement aus Hochofenschlacke kann praktisch nur das Trockenverfahren in Frage kommen. Wenn auch die Schlacke an und für sich nicht abbindet und erhärtet, so reagiert sie doch langsam mit Wasser, wenn die Stoffe hinreichend lange miteinander in Berührung bleiben. Wollte man daher die nasse Aufbereitung für die Rohmasse aus Kalkstein und Schlacke wählen, so würde man sich der Gefahr aussetzen, daß der erzeugte Dickschlamm sich allmählich verfestigte und die Weiterarbeit unmöglich machte. Allerdings kann man diese Verfestigung des Schlammes durch Zusatz von Kohlehydraten verhindern, doch hat die Industrie von diesem Verfahren nur ganz vereinzelt Gebrauch gemacht. Wenn an früherer Stelle gesagt

worden ist, daß für die Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Hochofenschlacke auch ein beträchtlicher Magnesiagehalt der Schlacke unbedenklich sei, so kann dies natürlich nur insofern gelten, als die Schlacke nicht als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Portlandzementklinker dient. Portlantzementklinker muß unter allen Umständen, also auch wenn er aus Hochofenschlacke hergestellt wird, hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung alle jene Bedingungen erfüllen, die früher als unerläßlich genannt worden sind, und darum kann Portlandzement nur aus magnesiaarmer Schlacke hergestellt werden.

Selbstverständlich kann man den aus Hochofenschlacke und Kalkstein hergestellten Portlandzementklinker auch ohne den Zusatz weiterer Hochofenschlacke für sich allein zu Portlandzement vermahlen; ein auf diese Weise hergestellter Portlandzement ist weder begrifflich noch in seinen Eigenschaften von Portlandzement aus natürlichen Rohstoffen verschieden.

Das Brennen von Klinker aus Kalkstein und Schlacke erfordert einen geringeren Brennstoffaufwand als bei Verwendung natürlicher Rohstoffe, weil der Kalk der Schlacke bereits im Hochofen von seiner Kohlensäure befreit ist. Sonst gleicht das Brennen des Klinkers und das Mahlen des Zementes den entsprechenden Arbeitsvorgängen bei der Herstellung des Portlandzementes, nur daß an Stelle des reinen Klinkers eine Mischung von Portlandzementklinker und Hochofenschlacke den Mühlen zugeführt wird. Das entstehende Fabrikat, der Eisenportlandzement, ist in seinen Eigenschaften dem Portlandzement so ähnlich, daß hinsichtlich seiner praktischen Verwendung und seiner Prüfung keine Unterschiede bestehen.

Hochofenzement. Im Hochofenzement haben wir jenes Bindemittel vor uns, in welchem die hydraulischen Eigenschaften der verwendeten Schlacke in stärkstem Maße zum Ausdruck kommen. Seine Eigenschaften hängen daher in viel höherem Grade von den Eigenschaften der verwendeten Schlacke ab als die eines aus den gleichen Rohstoffen hergestellten Eisenportlandzements.

Auch die Fabrikation des Hochofenzements erfordert die Herstellung von Portlandzementklinker, und hierfür gilt alles das, was für die Herstellung des zur Eisenportlandzementfabrikation dienenden Klinkers gesagt wurde. Während man vor noch nicht allzu langer Zeit glaubte, daß es für die Herstellung von Hochofenzement förderlich sei, einen möglichst kalkreichen Klinker zu verwenden — um dadurch die Kalkarmut der Schlacke gewissermaßen zu kompensieren —, kann diese Ansicht heute als überwunden gelten; je besser der Klinker für die Vermahlung auf Portlandzement geeignet ist, desto besser bewährt er sich auch als „Zusatzklinker" im Hochofenzement. Da für die Fabrikation der Hochofenzemente die tonerdereichen Schlacken besonders vorteilhaft sind, und gerade diese Schlacken auch auf sulfatische Erreger gut reagieren, so lassen sich dem Hochofenzement ähnliche Bindemittel gewinnen, wenn man den Klinkerzusatz weit herabsetzt (auf 5—15%) und den Gipszusatz stark erhöht (auf 5—12%). Da durch das Zusammentreffen von Klinker und Gips aber leicht die Gefahr des Gipstreibens heraufbeschworen wird, so ist bei Erhöhung des Gipszusatzes besondere Vorsicht geboten. Im „normenmäßigen" Hochofenzement darf der Gipszusatz 3% nicht überschreiten. Wie der Eisenportlandzement so gilt auch der Hochofenzement als dem Portlandzement gleichwertig; beide Zementsorten werden auch als „hochwertige Zemente" geliefert.

Auch für die Prüfung der Zemente aus Hochofenschlacke sind amtliche Normenvorschriften erlassen; sie unterscheiden sich von denen für den Portlandzement nur durch die Begriffserklärung und stehen ebenso wie die Normen für Portlandzement unmittelbar vor einer Neuherausgabe.

Traßzement, Soliditzement. Da man den Portlandzementklinker nicht nur zusammen mit Hochofenschlacke vermahlt, sondern ihm zuweilen auch andere Stoffe beimischt, so möge eine kurze Besprechung solcher gemischter Zemente

im Anschluß an die Hüttenzemente Platz finden. Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise die Traßzemente, die aus Portlandzement mit Traßzusatz (10—30%) bestehen, und die Solidititzemente, die aus Portlandzement mit Zusatz von gebranntem Granitmehl (etwa 10%) hergestellt werden. Im allgemeinen kommt die Fabrikation derartiger Bindemittel nur in Frage, wenn bei ihrer Verwendung ganz besondere technische Wirkungen erreicht werden sollen. Es ist ja an früherer Stelle gezeigt worden, daß beim Erhärten des Portlandzements beträchtliche Mengen freien Kalkhydrats entstehen, und die Bildung dieses freien Kalkhydrats ist nicht immer erwünscht. Im besonderen wird die Zerstörung, der der Portlandzement bei dauernder Berührung mit Meerwasser und anderen salzhaltigen Wässern zuweilen anheimfällt, auf die Gegenwart dieses freien Kalkhydrats zurückgeführt. Auch kann das freie Kalkhydrat zu Ausblühungen Veranlassung bieten, und endlich kann es sich unangenehm bemerkbar machen, wenn Betonflächen mit einem Ölfarbanstrich versehen werden sollen. In allen solchen Fällen hat man Abhilfe dadurch zu schaffen gesucht, daß man dem Portlandzement Puzzolanen, besonders Traß, beimischte, weil man sich sagte, daß von ihnen das freie Kalkhydrat gebunden und damit seine schädliche Wirkung unmöglich gemacht wird. Im Gegensatz zu dieser chemischen Wirkung des Trasses beabsichtigt man mit der Beimischung von Gesteinsmehlen eine physikalische Wirkung, welche auf eine Porendichtung und damit auf eine Steigerung der Festigkeit der Zemente zielt; ob eine solche wirklich eintritt, ist umstritten. Wo derartige Maßnahmen am Platz erscheinen, wird häufig der Zusatz dem Portlandzement auf der Baustelle beigemischt; bessere Wirkungen erreicht man aber, wenn die Zumischung schon beim Vermahlen des Zementes erfolgt. Im ganzen genommen, hat die Fabrikation solcher mit Traß oder anderen Stoffen gestreckter Portlandzemente keine große Bedeutung, weil sie gegenüber dem reinen Portlandzement gewöhnlich irgendwelche Schwächen aufweisen.

Hydraulische Kalke besonderer Fertigung. Als hydraulische Kalke besonderer Fertigung sollen alle jene Mörtelstoffe behandelt werden, die durch gemeinsames Vermahlen von Puzzolanen mit anderen Mörtelstoffen hergestellt werden können, also alle Mischungen aus Kalk, hydraulischem Kalk, Romankalk mit natürlichen oder künstlichen hydraulischen Zuschlägen, wie Traß, Bimsstein, Kieselgur, Ziegelmehl, *Si*-Stoff, Gichtstaub u. dgl.; auch Zusätze von Portlandzement und Hochofenschlacke spielen hier gelegentlich noch wieder eine Rolle. Die Verwendung derartiger Mörtel greift, wie bereits in der Einleitung gesagt, auf das frühe Altertum zurück. Wir finden Puzzolanmörtel in den noch heute erhaltenen Bauten der Römer und wissen, daß die Römer sich sowohl des Ziegelmehls als auch der natürlichen Puzzolanen bedienten, um Wassermörtel herzustellen. Später sind die Kenntnisse der Römer verlorengegangen, und erst im ausgehenden Mittelalter beginnt man von neuem, die natürlichen Puzzolanen zur Mörtelbereitung zu verwenden; seit jener Zeit sind die Puzzolanmörtel oder, wie wir nach dem Vorschlag von Burchhartz besser sagen, die „hydraulischen Kalke besonderer Fertigung" nicht wieder aus der Bautechnik verschwunden, und wenn sie auch heute für hochwertige Kunstbauten fast ganz vom Portlandzement und den Zementen aus Hochofenschlacke verdrängt sind, so haben sie doch für wenig beanspruchte Bauwerke und zur Erreichung bestimmter Sonderzwecke ein weites Verwendungsgebiet. Bevor wir auf die Fabrikation dieser Bindemittel eingehen, wollen wir uns kurz mit den hydraulischen Eigenschaften der Puzzolanen, aus denen sie gefertigt werden, beschäftigen.

Chemische Eigenschaften der Puzzolanen. Allen Puzzolanen gemeinsam ist, daß sie lösliche Kieselsäure enthalten, d. h. Kieselsäure, die sich mit zugesetztem Kalk zu Calciumhydrosilicat zu verbinden vermag; denn auf der Bildung von Calciumhydrosilicaten beruht die Erhärtung der Puzzolanzemente ebensowohl wie die aller übrigen silicatischen Bindemittel. Wie die an sich hydraulischen Bindemittel bei

der bloßen Berührung mit Wasser und wie die glasigen Hochofenschlacken unter der Einwirkung eines alkalischen Erregers sich in Calciumhydrosilicate (und Calciumhydroaluminate) umwandeln, so entstehen die gleichen Bildungen beim Erhärten der Puzzolanzemente durch direkte Anlagerung des zugesetzten Kalkes an die „lösliche" Kieselsäure der Puzzolanen. Beim Studium der Puzzolanen wird man also neben der Gesamtkieselsäure die lösliche Kieselsäure besonders zu beachten haben, weswegen man sich zunächst darüber klar sein muß, was unter „löslicher" Kieselsäure verstanden werden soll. Sinngemäß müßte die Bestimmung der löslichen Kieselsäure durch Behandeln mit Kalk oder wenigstens doch mit einer alkalischen Flüssigkeit erfolgen; abweichend hiervon ist es aber in der Mörtelindustrie üblich, als „löslich" denjenigen Teil der Gesamtkieselsäure zu bezeichnen, der beim Aufschließen mit verdünnter Salzsäure in kolloide Lösung geht. Indessen liegt diesem Verfahren eine aus der Mineralogie übernommene Anschauungsweise zugrunde, die für die wissenschaftliche Behandlung der Puzzolanen eigentlich der Berechtigung entbehrt; man wird aus dem Gehalt an „salzsäurelöslicher" Kieselsäure noch nicht ohne weiteres auf den Gehalt an „alkalilöslicher" Kieselsäure und damit auf den Wert einer Puzzolane schließen dürfen. Auf der andern Seite muß man sich aber klarmachen, daß auch der Begriff der „alkalilöslichen" Kieselsäure durchaus schwankend ist. Wir wissen, daß bei höherer Temperatur schließlich jede Art der Kieselsäure, also auch die freie, quarzige Kieselsäure und die Kieselsäure aller Silicate, sich mit Kalk zu Calciumhydrosilicaten verbindet; beruht doch gerade hierauf die Fabrikation der Kalksandsteine im Hochdruckhärtekessel. Alles in allem wird man sich also mit der Feststellung begnügen müssen, daß alle Puzzolanen Kieselsäure enthalten, die in der Kälte mit zugesetztem Kalk reagiert, für deren exakte analytische Bestimmung wir noch keine Methoden haben, deren Menge aber nach dem hydraulischen Verhalten des betreffenden Mörtelstoffs abgeschätzt werden kann.

Im einzelnen ist die Zusammensetzung der Puzzolanen recht verschieden, wie das die folgende Analysentafel zeigt:

	Traß nach SCHOCH	Puzzolanerde nach SCHOCH	Santorinerde nach MICHAELIS	Bimsstein	*Si*-Stoff	Gichtstaub
Hydratwasser	3–12%	bis 12%	4,19%	4,43%	0,47%	–
Kieselsäure	49–59%	52–60%	66,12%	57,55%	69,34%	34,6%
Tonerde	10–19%	9–21%	15,01%	20,38%	16,85%	20,1%
Eisenoxyd	4–12%	5–22%	4,44%	3,90%		
Kalk	1– 8%	2–10%	2,84%	1,16%	0,60%	2,25%
Magnesia	1– 7%	bis 2%	1,06%	0,31%	Spuren	nicht bestimmt
Alkalien	3–10%	3–16%	7,61%	12,27%	–	6,0%
Schwefelsäureanhydrid .	–	–	–	–	3,98%	nicht bestimmt

Es fragt sich nun, wodurch unterscheiden sich gerade diese hydraulisch wertvollen Silicate von anderen, ähnlich zusammengesetzten Silicaten, die kein hydraulisches Erhärtungsvermögen besitzen. Die bloße Aussage, daß die Kieselsäure löslich sei, ist nur eine andere Ausdrucksform, aber noch keine Erklärung für die Fähigkeit, mit zugesetztem Kalk zu reagieren. Wir werden sehen, daß man sich die lösliche Kieselsäure in zwei besonderen Formzuständen vorstellt, als hydratische Kieselsäure in Verbindung mit Wasser und als glasige Kieselsäure, wie sie uns schon von den Hochofenschlacken her bekannt ist.

Den einfachsten Aufbau von allen Puzzolanen dürfte die Kieselgur besitzen, die in ihren hydraulischen Anteilen wohl ganz überwiegend aus freiem Kieselsäurehydrat besteht. Auch in jenen vulkanischen Auswurfsmassen, die uns als Traß, Bimsstein, Puzzolanerde, Santorinerde u. s. w. entgegentreten, ist die lösliche Kieselsäure in hydratischer Form vorhanden. Zwar können wir in diesen Stoffen nicht einfach freies Kieselsäurehydrat annehmen, sondern wir müssen das hydraulische

Erhärtungsvermögen auf die Gegenwart von gewissen Hydrosilicaten der Tonerde und des Eisens zurückführen, deren Konstitution im einzelnen noch nicht bekannt ist; jedenfalls haben die Untersuchungen von MICHAELIS, FEICHTINGER, HAMBLOCH u. a. aber ergeben, daß alle hydraulisch erhärtenden Vorkommen des Trasses, der Santorinerde und der Puzzolanerde umso besser mit Kalkhydrat erhärten, je höher ihr Gehalt an Hydratwasser ist. Indessen ist die Auffassung jener Forscher, daß der Hydratwassergehalt allein als Kennzeichen für den hydraulischen Wert dieser Puzzolanen ausreiche, nicht unwidersprochen geblieben, und man hat die Quelle des hydraulischen Erhärtungsvermögens auch in gewissen glasigen Anteilen, die die Grundmasse des Trasses und der übrigen natürlichen Puzzolanen bilden, gesucht.

Unter den künstlichen Puzzolanen ist der *Si*-Stoff von Wichtigkeit, jenes sehr kieselsäurereiche Abfallprodukt, das bei der Fabrikation des Alauns (Bd. I, 312) und anderer Verbindungen des Aluminiums aus kieselsäurehaltigen Rohstoffen entsteht. Der *Si*-Stoff enthält zweifellos freies Kieselsäurehydrat in sehr erheblicher Menge, und sein Erhärtungsvermögen mit Kalk ist daher jenem der Kieselgur an die Seite zu stellen. Auf der anderen Seite haben wir in dem Gichtstaub, der beim Hochofenbetrieb entfällt, einen Stoff, der zweifellos hydratische Kieselsäure nicht enthält und dessen Erhärtungsvermögen auf einen gewissen glasigen Zustand zurückgeführt wird; ins einzelne gehende Untersuchungen hierüber liegen indessen nicht vor. Über die Ursache der hydraulischen Erhärtungsfähigkeit des Ziegelmehls ist man noch ganz im unklaren. Weder kommt man mit der Vorstellung aus, daß in dem Ziegelmehl eine glasartige, den glasigen Hochofenschlacken vergleichbare Masse vorhanden sei, noch auch kann das Ziegelmehl als Kieselsäurehydrat oder als irgend ein Hydrosilicat aufgefaßt werden. Vielleicht ergibt sich ein Weg zur Erklärung des hydraulischen Erhärtungsvermögens, wenn man sich vorstellt, daß beim Brennen des Tones nach dem Austreiben des Hydratwassers ein außerordentlich fein verteiltes System entsteht, das möglicherweise freie Kieselsäure und freie Tonerde enthält und das, solange es sich nicht um sehr hohe Brenntemperaturen handelt, eine feine Verteilung beibehält und so dem Angriff des Kalkes eine große Oberfläche bietet, die eine Reaktion zustande kommen läßt, obwohl lösliche Kieselsäure in dem Sinne, wie wir den Begriff bisher gefaßt hatten, in Ziegelmehl eigentlich nicht vorhanden ist.

Fabrikation der Bindemittel aus Puzzolanen. Bei der Herstellung der Bindemittel aus Puzzolanen kann von einem eigentlichen Fabrikationsprozeß kaum gesprochen werden, weil jedes selbständige fabrikatorische Merkmal, wie z. B. die Gestaltung des Brennverfahrens bei den selbständigen Mörtelbildungen und die Art der Abkühlung bei den Hochofenschlacken, hier vollständig fehlt und die ganze Fabrikation sich fast ausschließlich auf das Zusammenmahlen zweier oder mehrerer Bestandteile beschränkt; in dieser Beziehung liegen die Verhältnisse also außerordentlich einfach. Umso schwieriger ist es, sich durch die ungeheure Mannigfaltigkeit hindurchzufinden, die uns in der Praxis in bezug auf die hydraulischen Kalke besonderer Fertigung und die gestreckten Zemente begegnet. Die große Zahl von Puzzolanen einerseits, die zur Verfügung steht, und die Vielheit der Mischungsmöglichkeiten zwischen einer oder mehreren Puzzolanen und einem oder mehreren Kalkträgern andererseits erzeugen eine Unbegrenztheit der Arbeitsmöglichkeiten, von der ein nur allzu vielseitiger Gebrauch gemacht wird. So entsteht eine große Reihe von Erzeugnissen, die in ihrem Erhärtungsvermögen zwischen ganz schwach hydraulischem Kalk und gutem Portlandzement stehen und die vielfach unter ganz allgemein gehaltenen Namen, wie „Kalkzement", „gemahlener hydraulischer Kalk", „hydraulischer Sackkalk", „hydraulischer Extrakalk" u. s. w., vielfach auch unter besonderen Phantasienamen, wie „Gloriakalk", „Metropolkalk" u. s. w., in den Handel gebracht werden. Soweit diese Bindemittel nicht, um ganz besondere technische Wirkungen zu erreichen, aus Portlandzement durch planmäßige Zumischung bestimmter Puzzolanen hergestellt werden (s. o. Traßzemente), hat man

sie ihrem technischen Wert nach den Zementkalken zuzurechnen, wie denn die Kalknormen solche gemischten Mörtelstoffe auch als „Künstliche Zementkalke" bezeichnen. Begriffsmäßig stehen auch die früher bereits erwähnten Schlackenpuzzolanzemente (Schlacke + Kalkhydrat) diesen Bindemitteln nahe; ist ihre Fabrikation auch durch die Fabrikation der Hüttenzemente überholt, so spielt doch ein (oft geheim gehaltener) Zusatz von granulierter Hochofenschlacke bei diesen Bindemitteln oft eine erhebliche Rolle. Bei den Schlackenpuzzolanzementen haben wir bereits ausgeführt, daß diese Bindemittel als Wassermörtel gute Dienste leisten, für Luftbauten aber wenig geeignet sind. Das gleiche gilt für alle übrigen Bindemittel aus Kalkhydrat oder hydraulischem Kalk und natürlichen oder künstlichen Puzzolanen. Von praktischer Bedeutung sind von ihnen besonders die Mischungen mit Traß oder *Si*-Stoff als hydraulisch wirksamer Substanz.

Die Fabrikation dieser Bindemittel geschieht in der Weise, daß die Puzzolane und der trocken gelöschte Fettkalk oder Wasserkalk zusammen vermahlen werden, wobei selbstverständliche Voraussetzung ist, daß der zuzusetzende Kalk, mag es sich nun um reines Kalkhydrat oder um hydraulischen Kalk handeln, gut abgelöscht sein muß. Immerhin ist eine ganz geringe Treibneigung des Kalkes nicht allzu gefährlich, weil ja der Kalk durch die Puzzolanen eine starke Verdünnung erfährt, so daß ganz schwaches Treiben nicht mehr wirksam wird. Das Mengenverhältnis, in dem man Kalk und Puzzolane zusammenbringt, wechselt von Fall zu Fall und hängt von der Reaktionsfähigkeit der Puzzolanen ab; im allgemeinen rechnet man auf 70—80 Tl. Puzzolane 20—30 Tl. Kalk. Die derart hergestellten Bindemittel unterscheiden sich von den meisten übrigen hydraulischen Bindemitteln durch ihre sehr helle Farbe. Die Mahlfeinheit braucht in der Regel nicht allzu weit zu gehen, da die meisten Puzzolanen infolge ihrer porösen Struktur auch dann noch ein kräftiges Reaktionsvermögen entwickeln, wenn sie ziemlich grob gemahlen sind.

Die hydraulischen Kalke besonderer Fertigung binden in der Regel ziemlich langsam und oft erst nach 24^h ab; indessen lassen sich unter Mitbenutzung von *Si*-Stoff Fabrikate herstellen, die in ihrer Abbindefähigkeit hinter gewöhnlichem Portlandzement nicht zurückstehen. Die Raumbeständigkeit dieser Bindemittel entspricht bei richtiger Fabrikation den Anforderungen; dagegen besteht bei ihnen allen die Gefahr des Schwindrissigwerdens, weswegen sie für Luftbauten wenig geeignet sind. Das Erhärtungsvermögen ist ganz außerordentlich verschieden; die Kalknormen sehen für „Künstliche Zementkalke" folgende Mindestfestigkeiten bei Wasserlagerung in Mischung 1 Bindemittel : 3 Normensand vor.

Zugfestigkeit		Druckfestigkeit	
28 Tage	56 Tage	28 Tage	56 Tage
5 *kg*	8 *kg*	30 *kg*	40 *kg*

Diese Festigkeitsansprüche müssen als sehr bescheiden gelten; die meisten hydraulischen Kalke besonderer Fertigung, namentlich die sog. „zementähnlichen Bindemittel", gehen weit darüber hinaus.

4. *Tonerdezemente.*

Wissenschaftliche Grundlagen. Die Tonerdezemente, mit denen wir uns jetzt als jüngstem Gliede in der Reihe der Wassermörtelstoffe zu beschäftigen haben werden, teilen mit den silicatischen Zementen nur das äußere physikalische Erhärtungsbild; die chemischen Grundlagen ihrer Erhärtung sind dagegen ganz anderer Art als bei den silicatischen Zementen, vornehmlich beim Portlandzement, der bezüglich seines Erhärtungsbildes von allen silicatischen Zementen den Tonerdezementen am nächsten kommt und daher in erster Linie für einen Vergleich mit den Tonerdezementen geeignet ist. Während bei den Portlandzementen auch dann, wenn diese Zemente nicht unbeträchtliche Mengen von Tonerde und Eisenoxyd enthalten, die Erhärtung in der Hauptsache auf der Bildung von Calciumhydrosilicat beruht, haben wir die Ursache der Erhärtung bei den Tonerdezementen

in der Entstehung von freiem Aluminiumhydroxyd aus einem Calciumaluminat zu suchen. Ist es beim Portlandzement der Abbau eines sehr kalkreichen Silicates zum kalkärmeren Hydrosilicat, der durch die Reaktion mit dem Anmachewasser ausgelöst wird, so sehen wir bei der Hydratation der Tonerdezemente gerade umgekehrt, wie erst der Aufbau eines kalkreichen Hydroaluminats aus einem kalkarmen Aluminat die Voraussetzung für die Entstehung von freiem Aluminiumhydroxyd schafft. Sind auch diese Reaktionen in ihren Einzelheiten noch nicht geklärt, wissen wir auch nicht mit Sicherheit, welche Formeln dem sich jeweils bildenden Calciumhydrosilicat und Calciumhydroaluminat zu geben sind, so ergibt sich das Grundsätzliche doch mit aller Deutlichkeit aus der Gegenüberstellung folgender 2 schematischen Reaktionsgleichungen:

$$3\,CaO\cdot SiO_2 + xH_2O = 2\,CaO\cdot SiO_2\cdot yH_2O + Ca(OH)_2;$$
$$3\,(CaO\cdot Al_2O_3) + xH_2O = 3\,CaO\ \ Al_2O_3\cdot yH_2O + 2\,Al_2(OH)_6.$$

Ein Blick auf die Gleichungen läßt den Abbau des Tricalciumsilicates und den Aufbau des Tricalciumhydroaluminats augenscheinlich erkennen.

Die Tatsache, daß die Calciumaluminate, mit Wasser angemacht, vorzüglich erhärten, ist der Fachwelt seit langem bekannt; schon FRÉMY hat im Jahre 1865 auf diese Tatsache hingewiesen. Zahlenmäßig wurde die Erhärtungsfähigkeit der Calciumaluminate von OTTO SCHOTT im Jahre 1906 untersucht; SCHOTT fand, daß kalkarme Aluminate schon in kürzester Zeit ganz außerordentlich hohe Festigkeit entwickeln. Die industrielle Verwertung dieser wissenschaftlichen Erkenntnis blieb aber dem Franzosen BIED vorbehalten, der im Auftrage der SOCIÉTÉ ANONYME DES CHAUX ET CIMENT DE LAFARGES geschmolzene Zemente aus Calciumcarbonat und dem in Südfrankreich in mächtigen Lagern vorkommenden Bauxit herstellte. Der von BIED erfundene Zement wurde in Deutschland schon während des Krieges dadurch bekannt, daß die Franzosen Betonfundamente für schwere Artillerie schon wenige Stunden nach der Betonierung in Benutzung nehmen konnten.

Die Wissenschaft kennt 4 Calciumaluminate: Das Tricalciumpentaaluminat, das Monocalciumaluminat, das Pentacalciumtrialuminat und das Tricalciumaluminat. Von ihnen liefert das Monocalciumaluminat die höchsten Festigkeitszahlen, und demgemäß lehnt sich die Zusammensetzung der Tonerdezemente an diese Verbindung an. Die Tonerdezemente bestehen indessen niemals aus reinem Monocalciumaluminat, sondern sie enthalten in geringen Mengen auch die benachbarten Aluminate, daneben regelmäßig Calciumsilicat und Calciumferrit.

Verschiedene Forscher versuchten, nähere Einblicke in die Konstitution der Tonerdezemente und in die Bedeutung der einzelnen Aluminate, Silicate und Ferrite für ihren Aufbau und für ihr Erhärtungsvermögen zu gewinnen. So studierten KÜHL und HURT (Revue des Matériaux de Construction et de Travaux Publics **1924**, 253) das Gebiet zwischen Tonerdezement und Portlandzement, um Beziehungen zwischen diesen beiden Bindemitteln zu finden und aus der Kenntnis der Konstitution des Portlandzementes Schlüsse auf die Konstitution des Tonerdezementes zu ziehen. Es gelang, zwar eine Linie vom Feld der Portlandzemente zu dem der Tonerdezemente aufzufinden, auf der jeweils die besten Mörtelstoffe liegen, indessen ergab sich kein stetiger Übergang, da die Zwischenprodukte sich als Schnellbinder erwiesen. Diese Beobachtung wurde von AGDE und KLEMM (*Ztschr. angew. Chem.* **1926**, 175) und von BERL und LÖBLEIN (Zeitschrift Zement **1926**, 642) bei Nachprüfung einer älteren Arbeit von ENDELL (Protokoll der Verhandlungen des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten **1919**, 30) im wesentlichen bestätigt. Bezüglich des mineralogischen Aufbaues des Tonerdezementklinkers gelangten AGDE und KLEMM zu der Ansicht, daß der Melilith im Tonerdezement eine wesentliche Rolle spiele, eine Meinung, die den Forschungen der Folgezeit indessen nicht hat standhalten können. Dagegen ist BERL und LÖBLEIN zuzustimmen, wenn sie fordern, daß der Tonerdezement nicht allzu viel Eisenoxyd, vor allem aber nur geringe Kieselsäuremengen enthalten soll; denn das Erhärtungsvermögen der Tonerdezemente wird durch hohen Kieselsäuregehalt noch mehr beeinträchtigt als durch hohen Gehalt an Eisenverbindungen.

Da die Forschung über die Konstitution der Tonerdezemente noch in ihren Anfängen steht, so ist es zweckmäßig, sich bei ihrer wissenschaftlichen Beschreibung auf die Mitteilung der Grenze und der Mittelwerte ihrer analytischen Zusammensetzung zu beschränken, wie dies bei Aufstellung der nebenstehenden Zahlentafel geschehen ist.

	Grenzwerte	Mittelwerte
Kieselsäure . .	5–15%	10%
Tonerde	35–50%	40%
Eisenoxyd . . .	5–20%	10%
Kalk	35–45%	40%

Da wir Näheres über den Aufbau der Tonerdezemente nicht wissen, hat es auch keinen Zweck, zwischen diesen Analysendaten zahlenmäßige Beziehungen aufzusuchen, wie wir sie beim Portlandzement im hydraulischen Modul und im Silicatmodul kennen gelernt haben. Im Rahmen der bekannten Dreiecksdarstellung (Abb. 284) ist in Ermangelung besserer Abgrenzmöglichkeiten das Feld für die Tonerdezemente in der Weise eingezeichnet worden, daß um den Punkt, der der mittleren Zusammensetzung der Tonerdezemente entspricht, ein Kreis herumgelegt wurde. Wie die Abb. 284 zeigt, liegt das Feld der Tonerdezemente weitab von den Feldern der Portlandzemente und der Hochofenschlacken, und auch hierin kommt der gänzlich anders geartete Charakter der Tonerdezemente zum Ausdruck.

Rohstoffe und Fabrikation. Wie das Vorkommen großer Bauxitlager in Südfrankreich den Ausgangspunkt für die Erfindung der Tonerdezemente bildete, so ist der Bauxit (Bd. I, 294) auch der Hauptrohstoff für ihre Fabrikation geblieben. Wegen der Seltenheit der Bauxitvorkommen und des hohen Preises dieses Materials hat es nicht an Versuchen gefehlt, die erforderliche Tonerde aus tonerdereichen Tonen zu gewinnen. Diese Versuche haben aber bisher irgendwelche industrielle Bedeutung nicht erlangt, und es muß bezweifelt werden, daß sie in absehbarer Zeit zu praktischer Verwendung kommen werden.

Während wir bei den silicatischen Zementen gesehen haben, daß sich die Industrie von den ungesinterten zu den gesinterten und schließlich zu den geschmolzenen Mörtelstoffen entwickelt hat, ist der geschichtliche Gang der Technik bei den Tonerdezementen gerade umgekehrt gewesen: Die Tonerdezemente sind zuerst durch Zusammenschmelzen der Rohstoffe hergestellt worden, und erst in allerneuester Zeit hat man begonnen, auch gesinterte Tonerdezemente zu fabrizieren. Der Grund liegt in dem Umstande, daß die Rohmischung aus Kalkstein und Bauxit in der Regel ziemlich unvermittelt schmilzt und daß ein breites Erweichungsgebiet, wie es die Voraussetzung für einen Sinterprozeß bildet, fehlt. So ist es gekommen, daß man anfänglich den hohen Tonerdegehalt der Tonerdezemente weniger beachtete als die Besonderheit ihres Fabrikationsverfahrens, und das ist auch der Grund dafür, daß der Name „Tonerdezement" (Aluminatzement) für diese tonerdereichen Mörtelstoffe erst in jüngster Zeit allgemein gebräuchlich geworden ist; anfänglich bezeichnet man sie schlechthin als Schmelzzemente (Ciment fondu) und, wenn sie in elektrischen Öfen geschmolzen waren, auch als Elektrozemente (Ciment électrique) und Elektroschmelzzemente (Ciment électrofondu). Heute haben sich für die Tonerdezemente einige Markenbezeichnungen eingebürgert; erwähnt sei der „Alca"-Zement der Elektroschmelze G. m. b. H. in Zschornewitz (Deutschland) und der „Lumnite"-Zement der Atlas Cement Co. in den Vereinigten Staaten.

Die Fabrikation der geschmolzenen Tonerdezemente gestaltet sich je nach Art des Ofensystems etwas verschieden. Für das Schmelzen im Schachtofen wird die Rohmischung ähnlich wie beim Portlandzement aufbereitet, gemahlen und verziegelt, wenn auch wegen des nachfolgenden Schmelzprozesses die Feinung der Rohmischung nicht so weit zu gehen braucht wie beim Portlandzement. Das Schmelzen erfolgt in einem durch einen Wassermantel gekühlten Schacht (Wassermantelofen), in welchem verformte Masse und Koks von der Gicht her abwechselnd eingegeben werden und welcher mit Gebläseluft betrieben wird. Einen solchen Wassermantelofen s. Bd. VII, S. 139, 140. Der Brennmaterialaufwand beträgt ungefähr 50% der Zementausbeute, und die Schmelzung erfolgt bei 1500—1600°; die Tagesleistung wird mit etwa 50 *t* angegeben. Durch den Koks werden die in den Rohstoffen, vor allem im Bauxit, enthaltenen Eisenoxyde zu einem sehr beträchtlichen Teile reduziert, so daß sich unten im Ofen zwei übereinander gelagerte Flüssigkeitsschichten von geschmolzenem Eisen und geschmolzenem Zement bilden, welche ähnlich wie beim Eisenhochofen von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Die in Formen aufgefangene Schmelzmasse wird nach dem Erkalten auf Zement vermahlen,

wozu die gleichen Mahleinrichtungen dienen, wie sie bei der Fabrikation des Portlandzementes benutzt werden.

Bei Verwendung elektrischer Wannenöfen, wie ein solcher in Abb. 303 dargestellt ist, braucht die Masse nicht gemahlen zu werden; es genügt gröbliche Vorzerkleinerung. Dagegen ist es notwendig, das Calciumcarbonat vor dem Eintritt des Rohgutes in die Schmelzzone zu entsäuern, da die Kohlensäure andernfalls allzu stürmisch entweichen würde. Bei dem abgebildeten Ofen erfolgt diese Entsäuerung, während das Rohgut durch den Zuführungsschacht in die Schmelzwanne hinabgeht. Die elektrische Beheizung erfolgt durch starke, bewegliche Kohleelektroden; von ihnen geht der Strom zur Schmelzwanne über, welche den anderen Pol des Ofens bildet. Beim Anheizen wird die Wanne zunächst mit Koks gefüllt; sobald sich eine hinreichende Menge der Schmelzmasse gebildet hat, wirkt der Ofen als Widerstandsofen, so daß die einmal entstandene Schmelzmasse infolge des Stromdurchganges auch beim Hinzutreten neuen Gutes dauernd flüssig bleibt. Es ist darauf zu achten, daß kein Lichtbogen entsteht, der die Bildung von Calciumcarbid verursachen kann. Schon ein geringer Carbidgehalt macht den Zement unbrauchbar. Anstatt das Calciumcarbonat im Vorwärmeraum des Schmelzofens zu entsäuern, geht man auch von gebranntem Kalk und calciniertem Bauxit aus und setzt dem Gemisch eine geringe Koksmenge zu. Hierdurch wird die Reduktion des besonders in kieselsäurearmen Bauxiten stets reichlich vorhandenen Eisenoxydes zu metallischem Eisen erleichtert; Ferrosilicium tritt entgegen manchen Literaturangaben bei diesem Reduktionsprozeß nicht auf, weil sich Ferrosilicium nur im Flammbogen bei sehr hoher Temperatur bildet, während bei der Herstellung des Tonerdeschmelzzementes 1600° kaum überschritten werden. Der Betrieb der elektrischen Öfen ist teuer, einmal wegen des hohen Stromverbrauchs (1,3—1,5 *kW* auf 1 *kg* Zement), zum anderen wegen der starken Abnutzung der Kohleelektrode. Die Tagesleistung eines elektrischen Schmelzofens hängt natürlich von der Größe des Ofens ab; sie kann 10 *t* und darüber betragen.

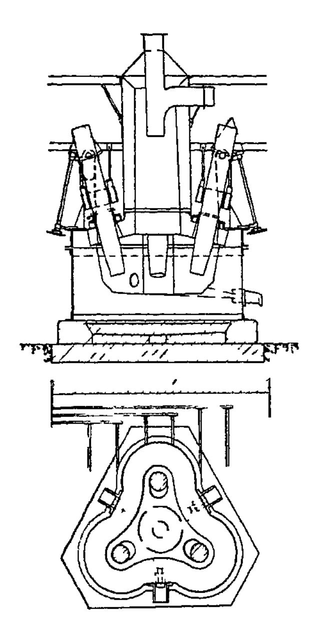


Abb. 303. Elektrischer Wannenofen für Tonerdezement.

Die unbefriedigende Wirtschaftlichkeit der vorbeschriebenen Öfen hat zu zahlreichen Neukonstruktionen geführt, von denen sich aber noch keine allgemeine Anerkennung verschaffen konnte. Man hat den Flammofen mit dem Schachtofen und mit dem Drehofen kombiniert; man hat die beiden Rohstoffe getrennt erhitzt und sie erst im Schmelzraum zusammentreten lassen; man hat vor allem versucht, den in der Portlandzementindustrie so verbreiteten Drehofen für die Herstellung von Schmelzzement nutzbar zu machen. Gerade der letztere Weg würde als eine ideale Lösung der Aufgabe angesehen werden müssen; die Versuche scheitern aber an der besonderen Eigenart des Schmelzverfahrens, welches beim Drehofenbetrieb zu einem so starken Anbacken der erweichenden Masse führt, daß nach kurzer Zeit Betriebsstörungen eintreten. Allerdings soll es in Amerika gelungen sein, diese Hemmungen durch eine besondere Art der Feuerführung zu überwinden.

Neuere Bestrebungen in der Herstellung der Tonerdezemente zielen einesteils auf Ersatz des teuren und relativ seltenen Bauxites durch andere Rohstoffe, andernteils auf Einführung der in der Portlandzementindustrie üblichen Sinterung an Stelle der Schmelzung. So haben Versuche, Hochofenschlacke für die Herstellung des Tonerdezementes nutzbar zu machen, zu gewissen Erfolgen geführt. Allerdings müssen der Hochofenschlacke sehr beträchtliche Mengen an Bauxit und Kalk zugesetzt werden, um den Kieselsäuregehalt entsprechend herabzudrücken, und so

kann man bei diesem Verfahren (*D. R. P.* 429 553, H. LÖSCHER) eigentlich weniger von einem Ersatz des Bauxites durch Hochofenschlacke als vielmehr von einer Mitverwendung der Hochofenschlacke bei der Herstellung von Schmelzzement sprechen. Bessere Aussichten als die Kuppelung des Hochofenprozesses mit der Herstellung von Tonerdezement scheint eine Kuppelung zwischen der Gewinnung von Phosphor bzw. Phosphorsäure und der Gewinnung von Tonerdezement zu versprechen. Man erreicht diese Kuppelung, indem man natürliche, möglichst kieselsäurearme Phosphate mit kieselsäurearmem Bauxit und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt; bei diesem Prozeß entweicht der Phosphor, während sich im Ofen Tonerdezement und Ferrophosphor bilden (s. Phosphor). Der Tonerdezement enthält geringe Mengen von Carbid und Phosphide, die durch Zufügung geeigneter Oxydationsmittel, wie z. B. Braunstein, zerstört werden können (SOC. D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE, Genf, *E. P.* 298 637 [1928]). Von den Versuchen, den vorläufig noch sehr teuren Schmelzprozeß durch einen Sinterprozeß zu ersetzen, sei das Verfahren von BILLONY VOILES (*D. R. P.* 427 895) genannt. Bei diesem Verfahren wird eine Mischung aus fein gemahlenem Kalk und Bauxit 9—12^h lang bei 900—1000^0 erhitzt. Während über praktische Erfolge dieses Verfahrens bisher nichts bekannt geworden ist, gelang es neuerdings der ALLGEMEINEN UNGARISCHEN KOHLENBERGBAU A. G., einen gesinterten Tonerdezement durch Brennen einer Rohmischung aus Kalkstein und Bauxit im Ringofen herzustellen. Der „gesinterte Tonerdezementklinker" wird in üblicher Weise vermahlen und das Erzeugnis als Citadur-Zement in den Handel gebracht. Die technischen Eigenschaften des Citadur-Zementes sind von denen des geschmolzenen Tonerdezementes nicht wesentlich verschieden.

Eigenschaften. Da die Erhärtung der Tonerdezemente auf ganz anderen Reaktionen beruht als die der silicatischen Zemente, so sind auch die Eigenschaften der Tonerdezemente andere als die der silicatischen Zemente, wenn auch in mancherlei Hinsicht ein weitgehender Parallelismus besteht. Dieser äußert sich vor allem in den allgemeinen physikalischen Eigenschaften der erhärteten Zemente, insofern als auch die Tonerdezemente die typischen Merkmale instabiler Gelmassen tragen; wie sich der erhärtete Portlandzementmörtel jeweils mit dem Wasserdampfgehalt der Luft ins Gleichgewicht setzt, so tun dies auch die erhärteten Tonerdezemente. Gerade dieser Parallelismus scheint ein Beweis dafür zu sein, daß die Erhärtung beider Zementarten in das Gebiet der Kolloidchemie gehört.

Wie die gewöhnlichen Portlandzemente, so zeigen auch die Tonerdezemente langsames Abbinden. Nach Beendigung des Abbindens setzt aber ein außerordentlich schnell fortschreitender Erhärtungsprozeß ein, so daß die Tonerdezemente in 24^h und oft schon in 12^h die gleiche Festigkeit erreichen, wie sie beste Portlandzemente nach einer Erhärtungsdauer von 28 Tagen zeigen. Diesen überaus schätzbaren Eigenschaften der Tonerdezemente stehen aber gewisse Mängel gegenüber, insofern als bei den Tonerdezementen sich sehr oft eine Abbindestörung in der Oberfläche zeigt, indem sich auf dem sonst vorzüglich erhärteten Mörtel eine dünne Schicht bildet, die mit dem Fingernagel abgekratzt werden kann; man bezeichnet diese Eigenschaft als Absanden. Vielfach wird es auch als Mangel empfunden, daß die Tonerdezemente bei außerordentlich hoher Druckfestigkeit, die nach längerer Erhärtungsdauer bis zu 700 *kg* und darüber ansteigt, verhältnismäßig geringe Zugfestigkeit haben, welche meist über 40 *kg* nicht hinausgeht.

Die Tonerdezemente setzen während der ersten Stunden der Erhärtung erhebliche Wärmemengen in Freiheit, so daß sich die Mörtel- oder Betonmasse häufig nicht nur erwärmt, sondern bei größeren Bauwerken geradezu erhitzt. Dies ist insofern ein großer Vorteil, als mit Tonerdezement auch bei starker Winterkälte gearbeitet werden kann. Im Sommer bedeutet diese Erhitzung aber eine beträchtliche Gefahr, weil die Bauwerke durch vorzeitige Austrocknung sehr geschädigt werden;

eine gute Nässung der Bauwerke während der ersten Zeit nach der Fertigstellung ist also bei Verwendung von Tonerdezement von ganz besonderer Wichtigkeit. Die Tonerdezemente sind gegen den Angriff aggressiver Flüssigkeiten erheblich widerstandsfähiger als alle anderen Zemente. Dies gilt ganz besonders bezüglich der Sulfatwässer; die Widerstandsfähigkeit gegen manche anderen Salze, die speziell den Portlandzement schädigen, ist umstritten; von freien Säuren wird Tonerdezement ebenso wie jeder andere Zement zerstört.

Anhang.

Zu den Mörtelstoffen im weiteren Sinne werden außer den gewöhnlichen Mauermörteln, die im vorstehenden behandelt worden sind, zuweilen auch die feuerfesten und die säurefesten Mörtel gerechnet, und eine Abhandlung über Mörtelstoffe wäre unvollständig, wenn dieser Bindemittel nicht wenigstens Erwähnung geschähe.

Die feuerfesten Mörtel bestehen in der Hauptsache aus Schamottemehl und Ton, und ihre Fabrikation ist daher Gegenstand der feuerfesten Industrie, so daß bezüglich dieser Mörtel auf die feuerfesten Erzeugnisse verwiesen werden kann (s. Tonwaren).

Auch die säurefesten Mörtel sind keine Mörtelstoffe im Sinne der vorstehenden Abhandlung, sondern eher den Kitten zuzurechnen. Säurefeste Mörtel im eigentlichen Sinne des Begriffs können nicht hergestellt werden, da alle Mörtelstoffe aus Kalkverbindungen bestehen und diese ausnahmslos dem Angriff von Säure erliegen. Wo säurefeste Mörtel erforderlich sind, z. B. für das Einbauen einer säurefesten Auskleidung in Betonbottichen u. dgl., benutzt man in der Regel Mischungen aus fein gemahlener Kieselsäure (Sand) und Wasserglaslösung. Derartige Mischungen erhärten unter der Bildung von Polysilicaten, welche in der Tat dem Angriff auch von ziemlich starken Säuren widerstehen. Im übrigen muß bezüglich dieser Bindemittel auf die Kitte verwiesen werden (s. Bd. **VI**, 551).

Statistisches über Mörtelstoffe (Deutschland).

1. Kalkerzeugnisse.	1927	1928	1929	1930
Gesamterzeugung an Branntkalk	4 655 000 *t*	4 615 000 *t*	4 552 755 *t*	3 522 890 *t*
Gesamteinfuhr an Kalkstein, gebranntem Kalk, gemahlenem Kalk u. s. w.	1 012 000 „	899 000 „	836 565 „	523 060 ,
Gesamtausfuhr an Kalkstein, gebranntem Kalk, gemahlenem Kalk u. s. w.	114 000 „	124 000 „	191 497 „	186 794 „
Einfuhr an Branntkalk in Stücken	85 000 „	86 000 „	82 698 „	61 014 „
Ausfuhr „ „ „ „	84 000 „	84 000 „	101 989 „	97 277 „
Einfuhr von gemahlenem, gebranntem Kalk	1 500 „	600 „	1 357 „	1 275 „
Ausfuhr „ „ „ „	3 700 „	5 200 „	10 016 „	6 903 „
2. Zemente.				
Zahl der Betriebe	145	145	—	—
Größe der Belegschaft	24 800	24 773	21 556	—
Gesamterzeugung an Zement	8 200 000 *t*	8 500 000 *t*	8 200 000 *t*	6 800 000 *t*
Davon Portlandzement	etwa 86 %	etwa 85 %	—	—
Davon andere Zemente	„ 14 %	„ 15 %	—	—
Gesamteinfuhr an Zement	66 000 *t*	145 000 *t*	155 000 *t*	123 000 *t*
Gesamtausfuhr „ „	1 151 000 „	1 087 000 „	1 100 000 „	952 000 „

Literatur. K. Schoch, Die Mörtelbindestoffe Zement, Kalk, Gips. 4. Aufl., Berlin 1928. — A. Moye, Die Gewinnung und die Verwendung des Gipses. Leipzig 1906. — E. Schmatolla, Die Brennöfen für Tonwaren, Kalk, Magnesit, Zement, mit besonderer Berücksichtigung der Gasbrennöfen. 4. Aufl., Leipzig 1926. — Th. Klehe, Der selbsttätige Schachtofen. Berlin 1926. — B. Block, Das Kalkbrennen. 2. Aufl., Leipzig 1924. — Th. Klehe, Das Kalkwerk. Berlin 1927. — H. Kühl und W. Knothe, Die Chemie der hydraul. Bindemittel. Leipzig 1915. — H. Kühl, Die Zementchemie in Theorie und Praxis. 6 Vorträge. Berlin 1929. — C. Naske, Die Portlandzementfabrikation. 4 Aufl., Leipzig 1922. — H. Passow, Die Hochofenschlacke in der Zementindustrie. Würzburg 1909. — R. Grün, Der Zement. Berlin 1927. — Derselbe, Der Hochofenzement. 4. Aufl., Berlin 1928. — H. Riepert, Die deutsche Zementindustrie. Berlin 1927. — F. Wecke, Handbuch der Zementliteratur. Berlin 1927. — A. Guttmann, Die Verwendung der Hochofenschlacke im Baugewerbe. Düsseldorf 1919. — Deutscher Ausschusz für Eisenbeton, Bestimmungen für Eisenbeton. 4. Aufl., Berlin 1928. — Deutsche Reichsbahn, Anweisung für Mörtel und Beton. Berlin 1928. —

O. GRAF, Der Aufbau des Mörtels und des Betons. Berlin 1927. — R. GRÜN, Der Beton. Berlin 1926. — Derselbe, Chem. Widerstandsfähigkeit von Beton. Berlin 1928. — A. KLEINLOGEL, Einflüsse auf Beton. 3. Aufl., Berlin 1929. — E. PROBST, Handbuch der Zementwaren- und Kunststeinindustrie. 3. Aufl., Halle 1927. — F. EMPERGER, Handbuch für Eisenbeton. 13 Bände. Berlin (seit 1921). — C. NASKE. Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. 4. Aufl., Leipzig 1926. — G. KÜHN, Die Zementindustrie, ihre wirtschaftliche und organisatorische Struktur. Jena 1927. — *Tonind.-Ztg.* Berlin (seit 1876). — Zeitschrift Zement. Berlin (seit 1911) — Protokolle der Verhandlungen des VEREINS DEUTSCHER PORTLANDZEMENT-FABRIKANTEN (seit 1877). *Hans Kühl.*

Moschus s. Riechstoffe.

Motortreibmittel sind Stoffe, die gestatten, in Verbrennungsmotoren chemische Energie im Wege der pulsierenden Druckverbrennung in kinetische Energie zu verwandeln. Als Motortreibmittel wählt man solche Sorten von chemischer Energie, welche eine möglichst einfache, billige und betriebssichere Durchbildung des Motors gestatten, welche nach Raum und Gewicht mit möglichst wenig Materie behaftet sind und welche außerdem einen niedrigen Preis haben. In diesem Sinne sind Kohlenwasserstoffe, welche mit Luftsauerstoff unter Druck verbrannt werden, besonders günstig und deshalb die verbreitetsten Kraftstoffe. Von der Einfügung des Verbrennungssauerstoffs in den Kraftstoff, wie dies etwa beim historischen Schießpulvermotor von HUYGENS der Fall war, sieht man schon aus wirtschaftlichen Gründen ab. Schießpulvermotoren tauchen immer wieder auf, dürften aber schon deshalb für normale Verwendungszwecke nicht in Betracht kommen, weil das Kraftstoffgewicht sich mindestens um das Sauerstoffgewicht erhöht und dadurch bei ortsbeweglichen Motoren der Aktionsradius sich entsprechend verringert. Trotzdem erscheinen die neueren Bemühungen, die Verbrennungsluft durch flüssigen Sauerstoff anzureichern, wirtschaftlich nicht als ganz aussichtslos, weil es so gelingt, viel höhere Temperaturen der motorischen Verbrennung und damit günstigere thermodynamische Verhältnisse zu schaffen. Praktisch bestehen allerdings noch Materialschwierigkeiten (besonders Wärmestauungen).

Von großer Bedeutung ist die Frage des technischen Aufwandes, der zur Umwandlung der chemischen Energie eines Kraftstoffes in motorische Arbeit erforderlich ist. Beispielsweise benötigen trotz ihrer nahen chemischen Verwandtschaft und gleichen Herkunft aus dem Erdöl Benzin und Gasöl sehr verschiedenen technischen Aufwand zur motorischen Verbrennung. Benzin ermöglicht einen leichten betriebssicheren Motor, der sich für die Hand des Laien (Kraftwagen) eignet. Gasöl kann nur vorteilhaft in einem erheblich schwereren und trotz seiner grundsätzlich größeren Einfachheit empfindlicheren Dieselmotor verbrannt werden, der sich wenigstens unter den schwierigen Betriebsverhältnissen des Fahrzeugmotors für die Bedienung durch den Laien noch nicht eignet. So kommt es, daß die Benzincalorie international um das Mehrfache höher bewertet wird als die Gasölcalorie, und das, obwohl Gasöl den großen Vorzug geringerer Feuergefährlichkeit hat, und obwohl der Verbrauch der Dieselmotoren nur etwa $^2/_3$ von demjenigen der Benzinmotoren beträgt. Auf dieser Verschiedenheit der Bewertung ruht die wirtschaftliche Grundlage der neuzeitlichen Verfahren zur Umwandlung von Kohle und hochsiedenden Ölen in Benzin; vgl. Erdöl, Bd. V, 552, und Kohleveredlung, Bd. VI, 643. Man spricht geradezu von einer hochwertigen „Qualitätscalorie".

Die Arbeitsverfahren der Verbrennungsmotoren teilt man nach KUTZBACH (Hütte, 25. Jahrg., Bd. II, S. 533; Automobiltechn. Zeitschrift **1930**, 412 ff.) vorteilhaft ein in das Arbeitsverfahren der Zündermotoren und dasjenige der Brennermotoren. In einem Zündermotor wird aus Kraftstoff und Luft vor dem Einsetzen der Verbrennung ein verdichtetes Gemisch erzeugt, das eine Zündquelle, meist ein elektrischer Funke, entflammen läßt. Bei den Brennermotoren wird reine Luft verdichtet und der Kraftstoff erst in demjenigen Augenblick eingespritzt, in dem etwa die Verbrennung beginnen soll. Der typische Zündermotor ist der mit Vergaser ausgerüstete Benzinmotor des Kraftwagens. Der typische Brennermotor ist der Dieselmotor. Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Glühkopfmotor. Eine aussichtsvolle Neuerung ist der HESSELMAN-Motor, ein Zündermotor, bei dem Öl kurz vor dem oberen Totpunkt eingespritzt wird sowie der Glühringmotor von KRUPP. Die Versuche von Schwerölvergasermotoren sind hingegen immer wieder gescheitert, weil die bei ihnen nötige Sorgfalt der Bedienung mehr Geld kostete, als die Kraftstoffersparnis einbrachte. Brennermotoren haben starke Vorverdichtung (ein hohes Verdichtungsverhältnis), weil die verdichtete

Luft eine so hohe Temperatur (etwa 300°) haben muß, daß der Kraftstoff beim Einspritzen sich von selbst entzündet. Entsprechend bevorzugt man für Brennermotoren solche Kraftstoffe, welche eine verhältnismäßig niedrige Selbstentzündungstemperatur haben.

Bei Zündermotoren ist die Endverdichtung niedriger (etwa 10 *Atü.*, Verdichtungsverhältnis normal etwa 1:5; Höchstwert etwa 1:8), damit die Selbstzündungstemperatur des bei der Verdichtung ja schon anwesenden Kraftstoffs nicht überschritten wird und eine störende Vorverbrennung (Klopfen, Pinken) einsetzt. Entsprechend bevorzugt man für Zündermotoren Kraftstoffe mit hohen Selbstzündungstemperaturen (z. B. Benzol).

Die Entwicklung der Brennermotoren, insbesondere für Fahrzeugzwecke, führt vom typischen Brennermotor auf das Zwischengebiet. Man ist bestrebt, das Verdichtungsverhältnis nach Möglichkeit zu verringern. Man ist gezwungen, starke Voreinspritzung zu geben und dadurch vom Prinzip des Brennermotors abzuweichen. Umgekehrt ist man im Interesse der Steigerung von Zylinderleistung und Wirtschaftlichkeit beim Zündermotor bestrebt, das Verdichtungsverhältnis zunehmend zu steigern und sich dadurch dem Brennermotor zu nähern.

Die Verbrennung soll theoretisch bei den Zündermotoren momentan „bei konstantem Volum“, bei den Brennermotoren progressiv, entsprechend Düsenarbeit und Kolbenspiel, „bei konstantem Druck“ erfolgen. Tatsächlich spielen die chemische Eigenart des Kraftstoffs (Zündverzug, Brenngeschwindigkeit), Wirbelung (mechanische Fortbewegung der Zündung), Einflüsse von Druck. Temperatur, Wandung, Mischungsgüte u. s. f. eine große und nicht selten ausschlaggebende Rolle für den auf die Zeit bzw. das Kolbenspiel bezogenen Ablauf der motorischen Verbrennung. Die Diagramme von Zünder- und Brennermotoren werden einander zunehmend ähnlicher.

Stöchiometrisch angesehen, erfolgt bei den Brennermotoren die Verbrennung stets mit erheblichem Luftüberschuß. Bei Drosselleistungen ist dies zwangläufig. Aber auch bei Überlastung ist es praktisch nicht möglich, bei Brennermotoren ohne Störungen zu einer vollständigen Ausnutzung der Verbrennungsluft (bzw. des Hubraums) oder gar zu einem Kraftstoffüberschuß zu gelangen. Ursache hierzu ist offenbar die Schwierigkeit, den einzuspritzenden Kraftstoff in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit ausreichend gleichmäßig in dem Verbrennungsluftvolum zu verteilen.

Umgekehrt ist bei Zündermotoren das Arbeiten mit (geringem) Luftmangel üblich, was zwar zu vergrößertem Kraftstoffverbrauch und Gefahr der Kerzenverölung wegen Unmöglichkeit der völligen Verbrennung des vom Kolben gepumpten Schmieröls, aber entsprechend der größten Zündgeschwindigkeit bei Gemischen von rund 10% Luftmangel zu der größten Leistung eines gegebenen Motors führt Größte Wirtschaftlichkeit andererseits ist bei theoretischem Gemisch bzw. geringem Luftüberschuß zu finden.

Die Brenngeschwindigkeit von Kraftstoff-Luft-Gemischen beträgt nur etwa 2½ *m/sec.* Daß trotzdem ganz erheblich höhere Kolbengeschwindigkeiten möglich und üblich sind, erklärt sich dadurch, daß vor Erreichung des Totpunktes gezündet bzw. einzuspritzen begonnen wird, sowie vor allem dadurch, daß eine intensive Wirbelung des Gemisches eine mechanische Fortzündung bewirkt.

Die Auspuffanalyse gestattet, insbesondere bei Zündermotoren, Rückschlüsse auf das Mischungsverhältnis und auf die – vom Mischungsverhältnis keineswegs allein abhängige – Verbrennungsgüte. Zur Vergasereinstellung genügt Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff bei dem betreffenden Betriebszustand, während CO (unter der für diesen Zweck zulässigen Voraussetzung des Unterbleibens komplizierterer Reaktionen) errechnet oder graphisch ermittelt wird. Exakte Gasanalyse kann durch Kondensation der gesamten Abgasmenge mit flüssiger Luft und weitere Analyse nach STOCK (Ausführliches in Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens, Berlin 1930) erfolgen.

Die Abgasanalyse soll bei normalen Betriebsverhältnissen fast nur Kohlensäure und Wasserdampf neben Stickstoff und etwas überschüssigem Sauerstoff ergeben (nach LIESEGANG, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 712, sind aber 3–5% CO als normal anzusehen). Kohlensäure- und Wasserdampfmengen hängen naturgemäß außer vom Mischungsverhältnis vom H/C-Verhältnis des betreffenden Kraftstoffs ab („Maximalkohlensäure“ für Benzol 17,4, für Benzin etwa 15%). Bei unvollständiger Verbrennung treten sowohl „kollektiv“ wie „selektiv“ unvollständige Verbrennung nebeneinander auf, d. h. man findet sowohl unverbrannten Kraftstoff und unverbranntes Schmieröl wie auch CO, H_2, CH_4, ungesättigte Kohlenwasserstoffe u. s. f. Die selektiv unvollständige Verbrennung scheint zu überwiegen, die kollektiv unvollständige Verbrennung mit dem Abschrecken der Flamme an den verhältnismäßig kalten Wänden zusammenzuhängen. Nach den Untersuchungen des Bureau of Mines an 100 Automobilen (LIESEGANG, *Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 712) beträgt der Gehalt der brennbaren Auspuffgase der belasteten Wagen bei der Fahrt im Mittel 7,1% CO, 1% CH_4, 3,2% H_2, was auf schlechte Einstellung der Vergaser zurückzuführen ist.

Die Hubraumausnutzung ist bei Zündermotoren durch Steigerung von Verdichtung, Füllung und Drehzahl sehr hoch, bis auf 50. ja 100 *PS* je *l* getrieben worden. Umgekehrt ist die Wärmeausnutzung bei Zündermotoren mit 20–30% oder 200 - 350 *g* Benzin/*PSh* mangelhaft gegenüber den Brennermotoren, die bis auf etwa 40% herauf und auf 160 *g* Gasöl/*PSh* herabkommen[1]. Die Abwärme von Kühlwasser und Abgasen kann natürlich gegebenenfalls Verwendung finden und dadurch den rechnerischen Wirkungsgrad maßgebend verbessern (z. B. STILL-Motor, eine Kombination von Diesel- und Dampfmotor).

Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftung durch Abgase ist in geschlossenen Fahrzeugen (Limusinen) bei undichten Abgas- oder Heizleitungen sowie in geschlossenen Garagen groß („Garagentod“), hingegen in selbst stark belebten Stadtstraßen deswegen überraschend klein, weil die Abgase sich schon ½ *m* hinter dem Austrittsort selbsttätig auf ein ungefährliches Maß mit Luft verdünnt haben (vgl. Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens, Berlin 1930).

[1] Die alten OTTOschen Flugkolbenmotoren, bei denen die Verbrennung nicht in das Kosinusgesetz des Kurbeltriebs eingezwängt ist, ergaben besonders günstige Verbrauchsziffern, was die Wiederaufnahme dieses Gedankens durch JUNKERS erklärt.

Außer flüssigen Kraftstoffen werden für Verbrennungsmotoren auch noch gasförmige und feste Kraftstoffe verwendet.

Gasförmige Kraftstoffe.

Sie können für Fahrzeugmotoren naturgemäß nur schwer Bedeutung finden. Versuche, Zündermotoren (Vergasermotoren) für Gasöl dadurch betriebsfähig zu machen, daß in Stahlflaschen mitgeführtes oder aus Calciumcarbid entwickeltes Acetylen gleichsam als Initialzünder benutzt wurde, konnten nur in Kriegs- und Inflationszeit vorübergehende Bedeutung gewinnen. Aussichtsvoller sind die zähen Versuche von BRONN, Methan (Bd. **VI**, 706, **VII**, 533) und andere Restgase der Wasserstoffgewinnung aus Koksofengas (im Wege der Kälteverflüssigung) in komprimiertem Zustande für den Betrieb regelmäßiger Kraftfahrlinien zu benutzen. Methan gibt sehr saubere Verbrennung und läßt wirtschaftlich vorteilhafte hohe Verdichtungsverhältnisse zu. Auch Kraftwagen, die mit komprimiertem Leuchtgas betrieben werden, sind in Paris seit einigen Jahren in Benutzung (Ztschr. kompr. flüss. Gase **28**, 89 [1929/30]). Die Schwierigkeit bei der Verwendung verdichteter Gase im Fahrzeugmotor liegt im hohen Gewicht der Druckflaschen und im entsprechend geringen Aktionsradius.

Eine besondere Bedeutung vermochte der Gasbetrieb mit (durch Cracken von Öl hergestelltem) Blaugas (s. Ölgas) oder bei der Benzinsynthese gewonnenem Leunagas beim ZEPPELIN-Betrieb zu gewinnen. Es besteht beim Luftschiffbetrieb die Schwierigkeit, daß nach Maßgabe des Kraftstoffverbrauches das Luftschiff leichter wird, — eine Schwierigkeit, der man nur unvollkommen durch Kondensation von Verbrennungswasser aus dem Motorabgas bzw. unwirtschaftlich durch Ablassen von Tragwasserstoff gerecht zu werden vermochte. Demgegenüber bedeutet es einen erheblichen, inzwischen durch die Erfahrung bewährten Fortschritt, große Ballonets mit dem genannten Brenngas vom ungefähren *spez. Gew.* der Luft zu füllen und als sauber verbrennenden und weitgehend kompressionsfesten Motorkraftstoff zu verwenden. Da der vom Brenngas eingenommene Raum entsprechend dem Verbrauch durch Luft auf der anderen Seite der Ballonetwand ersetzt wird, tritt durch den Verbrauch keine wesentliche Änderung des Luftschiffgewichtes ein.

Für ortsfeste Motoren finden gasförmige Kraftstoffe in großem Umfange Verwendung. Genannt seien Leuchtgas, Koksofengas (Bd. **VI**, 705), Ölgas, Erdgas (Bd. **IV**, 481), Crackgas, welche sämtlich in ihrem Verbrennungscharakter dem Benzin ähnlich sind. Die Gase haben einen Heizwert von etwa 5000 *Kcal.* je 1 m^3.

Wichtig ist für die Kraftzentralen der Hochofenwerke Gichtgas (Bd. **IV**, 242), welches neben Stickstoff fast nur Kohlenoxyd enthält und infolgedessen bei hoher Verdichtung trotz der Wärmearmut der Gase (etwa 1000 *Kcal.* je 1 m^3) zu günstigen Wirkungsgraden führt.

Besondere Bedeutung hat auch der Betrieb von Motoren mit Generatorgas Bd. **VI**, 788). Wegen seines großen Stickstoffgehaltes ist es mit etwa 1200 *Kcal.* je 1 m^3 ziemlich energiearm. Die Hauptschwierigkeit beim Sauggasbetrieb ist die Reinigung der Gase von Teer, Flugstaub und Wassernebel. Früher war im Kleingewerbe der Sauggasbetrieb sehr verbreitet. Heute ist er zugunsten des Dieselmotors und besonders des Elektromotors sehr zurückgegangen. Der Sauggasbetrieb ist vielfältig auch für Kraftfahrzeuge entwickelt worden (z. B. von PINTSCH, Berlin, und für Ommnibusbetrieb von der ABOAG, Berlin, neuerdings besonders von französischen Firmen für Kolonialzwecke, über letztere s. DELANGHE, Génie Civil **90**, 1 [1927] sowie das Referat von AUCLAIR, Transact. Fuel Confer., London **1928**, II, 858). Trotzdem der Sauggasbetrieb vermöge der Billigkeit der Kraftstoffe außerordentlich niedrige Betriebskosten gestattet, hat er sich noch nicht einführen können, weil die erforderlichen Anlagen schwer und geräumig sind, weil die Betriebssicherheit bei nicht besonders fachkundiger Bedienung zu wünschen übrig läßt und weil für rasche Betriebsbereitschaft die zusätzliche Anordnung einer Benzineinrichtung nicht zu entbehren ist.

Verhältnismäßig am günstigsten gestaltet sich der Sauggasbetrieb mit künstlich aus Holzkohle, Braunkohlengrude oder Torfkoks hergestellten porösen Kohlenbriketts (künstlicher Holzkohle, Carbonite, 0,9—1 *spez. Gew.*, 8000 *Kcal./kg.*), weil mit diesem Kraftstoff die Befüllung leichter und gleichmäßiger ist, er vermöge seiner Porosität gut und gleichmäßig glimmt, teerfreies Gas liefert und nur verhältnismäßig wenig und gutartige Asche, aber keine Schlacke ergibt.

Feste Kraftstoffe.

Von festen Kraftstoffen ist neben Calciumcarbid und Kohle, welche vorstehend als Acetylen und Sauggas abgehandelt wurden, der Kohlenstaub zu erwähnen, dessen Verwendung als Dieselkraftstoff zunächst für ortsfeste Zwecke von PAWLIKOWSKY, Görlitz, und der *I. G.* experimentell durchgeführt wurde. Die Zukunftsaussichten des Kohlenstaubbetriebes muß man noch skeptisch beurteilen. Hauptschwierigkeit ist die Asche, welche im Verbrennungsraum Schmierungsstörungen hervorruft.

Als fester Kraftstoff ist auch das Naphthalin zu nennen, dessen vorteilhafte motorische Verwendung bei entsprechend niedrigen Naphthalinpreisen auf Grund der Tatsache möglich ist, daß bei der technisch leicht durch den Siedepunkt des Wassers zu verwirklichenden Temperatur von 100° der Dampfdruck des Naphthalins gerade derartig ist, daß bei Berührung von Naphthalin und Luft automatisch das richtige verbrennliche Gemisch entsteht.

Flüssige Kraftstoffe.

1. Treiböl für Dieselmotoren und Glühkopfmotoren. Die Treiböle, welche für Dieselmotoren und Glühkopfmotoren benutzt werden, tragen häufig fälschlich den Namen „Rohöl", während es sich vielmehr fast stets um Destillate, in der Regel um sog. Gasöl, benannt nach der Verwendung zur Ölgasherstellung, handelt.

Über die Beschaffenheit, welche Gasöle[1] für Dieselmotoren und Glühkopfmotoren haben sollen, ist nur wenig bekannt. Das heißt nicht etwa, daß nicht eine Fülle praktischer Erfahrungen über geeignete und ungeeignete Dieselöle vorläge, sondern nur, daß es noch nicht gelungen ist, die wesentlichen von den unwesentlichen Eigenschaften ausreichend zu unterscheiden, geschweige denn die zugeordneten Zahlenwerte auf bestimmte Grenzen festzulegen. Zu dieser Unsicherheit trägt unter anderm der Umstand stark bei, daß verschiedene Größen und verschiedene Arbeitsverfahren der Dieselmotoren und der ihnen verwandten Maschinen sehr verschiedene Anforderungen an den Kraftstoff stellen. Man ist deshalb leider noch nicht weit über den Zustand hinausgewachsen, daß man für jede Motorenart die in Betracht kommenden Treiböle ausprobieren muß.

So erklärt es sich, daß die Grenze zwischen Treibölen, welche, wie gesagt, Gasöle und damit Destillate zu sein pflegen, und Heizölen, welche meist nichtdestillierte Rückstandsöle sind, nicht fest, sondern schwimmend ist. Beispielsweise finden sich in den Vorschriften der Vereinigten Staaten[2] Normen für drei Heizöle A—C, welche gleichzeitig für Dieselöle gelten sollen, wobei das dünnflüssigste Öl A ganz allgemein für Dieselmotoren bestimmt ist, während die entsprechend dickflüssigeren Öle B und C ausweislich der Normen für solche Dieselmotoren bestimmt sind, welche Öle mittlerer oder hoher Viscosität verwenden können. Die Normen beziehen sich auf Flammpunkt, Viscosität, Schwefelgehalt (unter 1,5%), Wasser und Absätze (beides zusammen nicht über 1%). Die Einfachheit dieser Normen erklärt sich dadurch, daß in den Vereinigten Staaten nur Erdölerzeugnisse in Betracht kommen. In Deutschland kommen außer Erdölerzeugnissen (*spez. Gew.* ∾0,88; 87% *C*, 13% *H*) noch Steinkohlenöl[3] und Braunkohlenöl[4] vor.

Eine Anforderung, welche an alle Dieselkraftstoffe zu stellen ist, ist die Begrenzung des Gehaltes an Wasser und Schmutz (∾< 1%). Die Bedeutung dieser Vorschrift ist größer als etwa für Leichtkraftstoffe, weil wegen der größeren Viscosität und des der Ziffer 1 näher liegenden *spez. Gew.* der Treiböle die Abscheidung des Wassers langsam und schwer erfolgt und weil ein Schmutzgehalt in den feinen Pumpen und Düsen der Dieselmotoren sich sehr schädlich auswirken kann, zumal bei Dieselöl selbst die umfangreichsten Abscheider und Seiher nicht zuverlässig genug arbeiten.

---

[1] Deutsche Zollvorschrift: *spez. Gew.* 20° > 0,835; Flammp. o. T. > 50°; Visc. 20° < 2,6° ENGLER. — [2] Vgl. U. S. Government Specification, 2 d, Technical Paper 323 B. — [3] *spez. Gew.* ∾1,05; 90% *C*, 7% *H*, 3% *S* + *O*. — [4] *spez. Gew.* ∾0,89; 86% *C*, 11% *H*, 3% *O* + *S* + *N*.

Es kommt hinzu, daß feine Wassertröpfchen die Besonderheit haben, feste Verunreinigungen des Öles auf den Grenzflächen anzusammeln (Flotationseffekt), so daß zusammen mit dem Wasser der Aschegehalt schwer zu beseitigen ist. Steinkohlenöle können zudem die Besonderheit zeigen, bei niedrigen Temperaturen schlammartige Niederschläge von Anthracen, Phenanthren u. s. w. fallen zu lassen, eine Erscheinung, die bei Erdölerzeugnissen in Gestalt von Paraffinabscheidungen selten, bei Braunkohlentreibölen als Paraffinschlamm etwas häufiger ist. Die Ausscheidung solcher Schlämme erfolgt durch niedrige Temperatur, jedoch außerordentlich langsam innerhalb von Monaten. Bei ortsfesten Dieselmotoren ist es meist möglich, durch entsprechende Erwärmung jede Störung auszuschließen, bei Fahrzeugdieselmotoren besteht diese Möglichkeit häufig nicht.

Der Schwefelgehalt von Dieselölen spielt eine doppelte Rolle. Der Gesamtschwefel wird beispielsweise in den amerikanischen Vorschriften auf 1,5% beschränkt. Derartig hohe und höhere Schwefelgehalte kommen bei gewissen Treibölen auf Erdöl- und auf Braunkohlenbasis vor. Während ein hoher Gesamtschwefelgehalt an der Maschine selbst normalerweise keinen Schaden tut, führt er natürlich zu Anfressungen, sobald Gelegenheit zur Kondensation und zur weiteren Oxydation der schwefligen Säure gegeben ist, also besonders in Abgasleitungen. Schädlicher noch macht sich gelegentlich auch bei Dieselölen der sog. aktive Schwefel bemerkbar, welcher solcherart gebundenen Schwefel darstellt, der mit metallischem Kupfer reagiert (elementarer Schwefel und lose gebundener Schwefel, gegebenfalls auch Schwefelwasserstoff). Dieser aktive Schwefel ruft schon in kleinster Menge schwere Korrosionen an den Kupferleitungen hervor.

Der Aschegehalt soll 0,05% nicht überschreiten. Treiböle sollen ferner praktisch frei (weniger als 0,4%) von freiem „Kohlenstoff“ sein, den man durch Lösen des Öls im etwa gleichen Volum Xylol und Abfiltrieren durch ein gewogenes Filter konventionell bestimmt.

Von Bedeutung ist naturgemäß der Energiegehalt der Treiböle, wie er sich im Heizwert auswirkt. Erdölerzeugnisse haben mit rund 10000 *Kcal.* höheren Heizwert als Braunkohlen- und Steinkohlentreiböle, deren Heizwert bis herab auf 9000 *Kcal.* (Steinkohlenteeröl) sinken kann. Von mäßiger Bedeutung ist ferner das Siedeverhalten. Für normale Treiböle pflegt man vorzuschreiben, daß bis 350° 60—80% überdestillieren sollen. Der Siedebeginn pflegt bei 180° zu liegen. Speziell für Fahrzeugdieselmotoren werden aber mit Vorliebe auch schärfer fraktionierte Öle vom Typ des Petroleums („Motorpetroleum“), helle Gasöle u. dgl. verwendet. Es steht noch nicht fest, unter welchen Verhältnissen ein scharf fraktionierter Kraftstoff und unter welchen eine lang gestreckte Siedekurve vorteilhaft ist. Im allgemeinen kann man aber sagen, daß in kleinen Zylindereinheiten niedriger siedende und schärfer fraktionierte Treiböle besser verbrennen.

Maßgebend für die Leichtigkeit des Anspringens der Maschine, für die Zulässigkeit verhältnismäßig niedriger Verdichtungsverhältnisse und für die Sauberkeit der Verbrennung ist die Selbstentzündungstemperatur[1] der Dieselöle, welche für Erdöl- und Braunkohlenerzeugnisse zwischen 250 und 275°, für Steinkohlenöl erheblich höher zu suchen ist. Hierdurch erklärt es sich, daß Steinkohlentreiböle nur in Dieselmotoren besonders hoher Verdichtung für sich allein verwendbar sind und in Dieselmotoren niedriger Verdichtung oder kleinerer Abmessungen des Zusatzes zünderleichternder Öle (Zündöltropfen, „legierte“ Treiböle) bedürfen. Ob der Zündwert nach Jentzsch, d. h. ob die Abhängigkeit der Selbstzündungstemperatur von der Sauerstoffkonzentration eine genauere Beurteilung des Verbrennungscharakters der Treiböle gestattet oder nicht, steht dahin[2].

Sicher ist jedenfalls, daß erhebliche Unterschiede im Verbrennungscharakter der Dieseltreiböle bestehen, welche in umgekehrtem Sinne etwa der Kompressionsfestigkeit der Kraftstoffe für Zündermotoren entsprechen. Ein Dieselkraftstoff ist offenbar theoretisch umso besser, je leichter und vollständiger und schneller er verbrennt, so daß die motorische Verbrennung zeitlich möglichst genau dem Einspritzvorgang der Pumpe folgt. Praktisch scheint aber wenigstens für kleine Zylindereinheiten und hohe Drehzahlen umgekehrt ein starker Zündverzug und ein allmähliches Abbrennen wünschenswert, weil auf diese Weise die Dieselverbrennung sich der mechanisch leichter zu beherrschenden Gemischverbrennung annähert.

Wenig geklärt ist noch der für Glühkopfmotoren erforderliche chemische Charakter von Treibölen. Hier hat man sogar erfolgreiche Versuche mit sprithaltigen

---

[1] Bestimmt im Tiegel oder im Apparat von Krupp bzw. von Jentzsch.
[2] Vgl. z. B. Bandte, Zur Analytik der Dieseltreiböle, Erdöl und Teer, 1930, S. 267.

Kraftstoffen gemacht, welche höhere Verdichtungsverhältnisse benötigten, dafür aber geruchfreiere Verbrennung lieferten (LANZ, Mannheim).

Alle Diesel- und Glühkopfmotoren zeichnen sich durch starken und widerwärtigen Geruch der Abgase aus. Dieser Geruch beruht auf sehr kleinen Mengen halbverbrannten Öles, welche unvermeidlich auftreten, obwohl die genannten Motoren selbst bei Vollast mit ganz erheblichem Luftüberschuß arbeiten[1]. Die Ursache des Entstehens dieser riechenden Stoffe dürfte darin zu erblicken sein, daß die Verbrennungsflamme an den gekühlten Zylinderwänden abgeschreckt wird. Bezüglich des Charakters des Abgasgeruches hat man Unterschiede gefunden, welche dahin gehen, daß mit Schwefelsäure raffinierte Treiböle besonders stark beißende, wenn auch weniger sichtbare Abgase geben. Es werden deshalb unraffinierte Destillate bzw. solche Destillate vorgezogen, deren Raffinierung nur durch Fullererde und ähnliche Mittel erfolgte. Die besondere Geruchsbildung wird darauf zurückgeführt, daß bei der Schwefelsäureraffination organische Schwefelsäureverbindungen im Öl zurückbleiben.

Die Beseitigung des Abgasgeruches hat für die Frage des Fahrzeugdieselmotors und der Glühkopfmotorschlepper große Bedeutung, weil bisher diese Fahrzeuge sich durch ihren starken Abgasgeruch mindestens für den städtischen Verkehr unmöglich gemacht haben. Bemühungen, diese Frage zu lösen, haben bisher den Weg eingeschlagen, in den Abgasstrom Katalysatoren einzuschalten, welche mit Hilfe des bei Diesel- und Glühkopfmotoren stets vorhandenen Luftüberschusses eine Nachverbrennung bewirken[2].

Ungeklärt ist noch die Frage der Neigung der Öle zu unvollständiger Verbrennung bzw. zur Bildung von Ölkohle und asphaltartigen Ansätzen im Verbrennungsraum, welche insbesondere die Kolbenschmierung erschweren. Ob die Anwendung des für Schmieröle bekannten CONRADSON-Testes (Grenze etwa 3% Koks) hier zum Ziele führt, steht noch dahin.

Der vor Jahrzehnten ziemlich weitverbreitete Petroleummotor ist heute fast verschwunden. In seine Erbschaft haben sich Glühkopf- und Dieselmotor geteilt. Der ortsfeste Dieselmotor ist in Deutschland durch die Konkurrenz der Überlandzentralen empfindlich in seiner Entwicklung behindert, der Schiffsdieselmotor hat sich durch den niedrigen Verbrauch und die geringen Ansprüche an Bedienungszahl stark eingeführt, der Flugzeugdieselmotor hat aus Gründen der Feuersicherheit große Aussichten, während andererseits die teure und feuergefährliche Benzincalorie trotz dieser Nachteile wegen der größeren „foolproofness" der Zündermotoren als Fahrzeugmotor das Feld behauptet und übrigens auch als Gewerbemotor kleinster Einheiten überraschende Fortschritte macht (z. B. DKW-Zweitaktmotor).

2. Benzin. Weltkraftstoff der Verbrennungsmotoren ist Benzin[3]. Rund 65 Million. *t* betrug 1929 die Benzinerzeugung der Welt, wovon die Vereinigten Staaten den Löwenanteil lieferten. Auf die Erdölgewinnung des Jahres 1928 gerechnet, welche 184 Million. *t* betrug, ist das eine Benzinausbeute von etwa einem Drittel. Seit 1928 ist die Erdölgewinnung dauernd gestiegen. Weiter steigt dauernd der Prozentsatz der Benzinausbeute aus dem Erdöl. Endlich werden erhebliche zusätzliche Mengen von Erdöl als „natürliches Gasolin" durch Auswaschen, Abkühlen und Adsorbieren der im Naturgas der Erdölfelder enthaltenen leichten Kohlenwasserstoffe gewonnen. Gegenüber diesen Mengen spielt für den Weltverbrauch die Er-

[1] Die volle Ausnutzung der Verbrennungsluft, wie sie beim Zündermotor die Regel ist, läßt sich beim Diesel- und Glühkopfmotor nicht erreichen.

[2] Über die Zusammensetzung der Katalysatoren ist Genaueres nicht bekanntgeworden (vgl. Automobiltechnische Zeitschrift **1930**, 181; *Chem.-Ztg*. **1930**, 717). Es dürfte sich im wesentlichen um Mangandioxyd-Kupferoxyd-Kontakte von der Art des Hopcalit (Bd. **VI**, 453) handeln.

[3] Der Ursprung des Namens „Benzin" scheint unbekannt zu sein. Früher wurde in der deutschen Sprache auch Benzol als Steinkohlenbenzin bezeichnet. In Frankreich heißt Benzin aber „essence", in England „petrol", in den Vereinigten Staaten „gasoline". In England nennt man ferner interessanterweise C_6H_6 „benzene" und erst neuerdings Motorenbenzol „benzole".

zeugung an Benzol (1929 in Deutschland 370 000 *t*, in den Vereinigten Staaten 560 000 *t*) gar keine Rolle. Spiritus und Braunkohlenschwelbenzin sind von noch viel kleinerer Bedeutung. Die Benzinerzeugung der Welt findet ihren hauptsächlichen Absatz in der steigenden Zahl und dem immer noch wachsenden spezifischen Jahresverbrauch der Kraftwagen, deren Zahl Anfang 1930 rund 35 000 000 Stück (davon 26,5 Million. in den Vereinigten Staaten) betrug[1].

In Deutschland liegen besondere Verhältnisse vor. Das nur sehr kleine und sich zudem zur Hälfte aus Motorrädern zusammensetzende deutsche Kraftfahrwesen (1929 gab es rund 600 000 Kraftwagen aller Art und ebenso viele Krafträder und Kleinkrafträder[2]) verbraucht im Jahr etwa 2 Milliarden *l* (∾ 1,5 Million. *t*) Kraftstoff. Von diesem Bedarf kann etwa 1/4 als Benzol erzeugt werden. Da das Benzol in Deutschland fast nur als Gemisch (40 *Gew.-%* Benzol + 60% Benzin) verwendet wird, tritt in Deutschland Benzol stark in Erscheinung. Auch der Spiritus wird in Deutschland als Alkohol-Benzin-Gemisch (Monopolin 25% Alkohol + 75% Benzin) in kleinem Umfange verwendet, der sich neuerdings durch den Spritbeimischungszwang vergrößern wird. Benzin wird seinen Vorrang auf dem Gebiete der Kraftstoffe für Zündermotoren voraussichtlich erhalten und verstärken können.

Die wirtschaftliche und technische Entwicklung läßt zunehmend das Benzin aus einem Naturprodukt ein Erzeugnis der chemischen Industrie werden. Ursprünglich wurde das Benzin durch einfache fraktionierte Destillation aus dem Erdöl abgeschieden (straight run) und gar nicht oder rücksichtslos raffiniert. Heute werden zunehmende Mengen im Wege der Crackverfahren hergestellt, und die Raffinierung erfolgt schonend. Die Entwicklung geht dahin, daß man durch katalytische Hochdruckhydrierung das Erdöl selbst zu jedem wirtschaftlich gerechtfertigten Prozentsatz auf Benzin verarbeitet, daß aber auch andere Rohstoffe, wie Teer in Benzin verwandelt werden (Bd. **VI**, 655).

Parallel zu dieser Entwicklung geht eine Veränderung der Beschaffenheit der Motorbenzine. Die straight run-Benzine bestanden je nach ihrer Herkunft aus Gliedern der aliphatischen Reihe (Pennsylvania) oder Gemischen von solchen mit wechselnden Mengen naphthenischer bzw. hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe (Borneo, Rumänien). Die Entwicklung der Crackverfahren und Benzinsynthese führt zu einem zunehmenden Gehalt an ungesättigten, hydroaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Eine andere Qualitätsverschiebung ist gleichzeitig durch den überrasch steigenden Bedarf an Benzin und durch eine Entwicklung der Vergaser bzw. der Motoren herbeigeführt worden, nämlich die Erhöhung der Siedelage. Während noch etwa 1913 Benzine üblich waren, von denen mehr als die Hälfte bis 100° abdestillierte und über 150° kein Rest verblieb, sind heute Motorbenzine üblich, von denen bis 100° nur 30—20% übergehen, während die Siedekurve sich im übrigen bis 200° und höher erstreckt. Vergaser und Motoren sind so eingerichtet, daß sie diese höher siedenden Benzine vorteilhaft verbrennen und mit den älteren leichtsiedenden Benzinen gar nicht mehr zu betreiben wären. Diese Entwicklung ist wahrscheinlich mit dem heutigen Zustande einer mittleren Siedetemperatur von etwa 125° zu einem gewissen Stillstande gekommen. Eine Herabverlegung der Siedekurve würde das Benzin verteuern, ohne merklichen praktischen Vorteil zu bringen; eine weitere Heraufsetzung der Siedekurve würde zu großen technischen Aufwand beim Motor bedingen und deshalb unwirtschaftlich sein.

Benzin ist international ein Markenartikel. Der Kleinverbraucher kümmert sich nicht um die Beschaffenheit des Benzins im einzelnen. Der Ruf der Marke veranlaßt die Benzinkonzerne, nach Möglichkeit Benzin mit konstanten Eigenschaften zu liefern. Die Möglichkeit hierzu wird entsprechend dem technischen Fort-

---

[1] Vgl. „Facts and Figures of the Automobile Industry", National Automobile Chamber of Commerce, New York 1930. Ferner Börsen- und Wirtschaftskalender 1930 der Frankfurter Zeitung.

[2] Tatsachen und Zahlen aus der Kraftfahrzeugindustrie 1929, Berlin 1930.

schritt zunehmend größer. Die vier Hauptmarken Benzin, welche der Kraftfahrer international mit gleichem Zeichen, aber wechselnden Namen vorfindet, sind diejenigen der STANDARD OIL (in Deutschland Dapolin, in den Vereinigten Staaten Standard), der SHELL (Shell), der ANGLO PERSIAN (in Deutschand früher Olex, in England und der Schweiz B. P.) und des russischen Staates (in Deutschland Derop). Zu der Entwicklung der Autobenzine als Markenartikel paßt die gleichartige Aufmachung der Zapfsäulen (in Deutschland: Dapolin-rot, Shell gelb-rot, Olex blau-gelb, Benzolverband blau-weiß, Gasolin rot-weiß, Derop bräunlich) und die neuere Entwicklung zur charakteristischen Färbung der Markenbenzine. Die Benzinfärbung wurde in Deutschland in der Kriegszeit als Diebstahlsschutz eingeführt und hat sich über die Vereinigten Staaten als Markenzeichen wieder nach Deutschland zurückgefunden. Esso (Benzin-Benzol-Gemisch) der DEUTSCH-AMERIK. PETROL.-GES. rot, Aral (Benzin-Benzol-Gemisch) des BENZOL-VERBANDES blau, Monopolin (Benzin-Alkohol-Gemisch) der REICHSKRAFTSPRIT G. M. B. H. grün.

Die Entwicklung des Benzins zum Markenartikel ist durch die Zapfstellen, wie erwähnt, betont geworden. Die Zapfstellen geben das Benzin nach Volumen[1] ab. Die Einrichtung (s. Bd. V, 277) besteht aus unterirdischen Tanks, aus denen mit einer Allweiler Handpumpe (Flügelpumpe) oder Elektropumpe das Benzin in sichtbare gläserne Meßgefäße mit selbsttätigem Überlauf gebracht wird, so daß der Kunde Menge und Farbe des Kraftstoftes kontrollieren kann[2]. Diese Glasgefäßpumpen haben heute früher übliche Pumpen mit unsichtbarem Meßgefäß fast durchweg ersetzt. Ihre Genauigkeit beträgt etwa $^1/_4$%. Sie haben aber den Nachteil, daß sie nur Vielfaches des Meßgefäßinhaltes (mit 5 *l*) abgeben können. Die Entwicklung geht deshalb dahin, solche Pumpen zu bauen, welche „Vollfüllen“ des Autotanks gestatten und dann die abgegebene Menge zusammen mit dem Preis ablesen lassen bzw. auf einem Quittungsdrucker festlegen. Die hierzu erforderlichen Meßuhren werden entweder nach dem Taumelscheibenprinzip (z. B. SIEMENS-Uhr, ähnlich dem Wassermesser) oder als Kolbenwerk (z. B. Xaktometer von BOWSER) oder endlich als Trommelwerk (z. B. Volugraph, Prinzip der Gasuhr) ausgeführt.

Die Zapfstellen[3] sind dadurch wirtschaftlich möglich geworden, daß sich entgegen theoretischer Erwartung durch die Praxis im Ausland herausgestellt hat, daß Erdbehälter dieser Art auch ohne Schutzgas ausreichenden Feuerschutz gewähren, wenn für das Vorhandensein von Kiestöpfen als Rückschlagsicherungen (an Stelle der leicht korrodierenden DAVY-Kupferdrahtnetze) gesorgt wird. Diese durch viele Brandfälle ausnahmslos bestätigte Erfahrung ist dadurch zu erklären, daß der Luftraum über dem Benzin im Tank verhältnismäßig rasch gesättigt mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen ist und daß dieses Gemisch weit oberhalb der Zündgrenze liegt, mithin ohne Hinzutritt von Frischluft nicht entflammt werden kann.

Der Preis des Autobenzins in Deutschland entspricht dem europäischen Benzinpreisniveau und ist mit 30 Pf. je 1 *l* (Dezember 1930) niedriger als der Vorkriegspreis. Im deutschen Benzinpreis sind erhebliche, neuerdings stark erhöhte Sonderlasten enthalten (Zoll, Inlandsabgabe, Spritbeimischungszwang), die etwa $^1/_3$ des Kleinverkaufspreises ausmachen.

Die Eigenschaften der Autobenzine sind durch die Entwicklung zum Markenartikel ziemlich konstant geworden. In Deutschland werden durchschnittlich Benzine verwendet, welche etwas leichter flüchtig sind als die Hauptmenge des amerikanischen Verbrauchs. Es ist eine Angleichung an die amerikanischen Verhältnisse zu erwarten.

Normen für die Beschaffenheit von Benzin bestehen in Deutschland noch nicht. Der Verband für die Materialprüfungen der Technik ist damit beschäftigt, Normen für Kraftstoffe und Prüfungsverfahren festzulegen. In England, den Vereinigten Staaten[4] und einigen anderen Ländern bestehen derartige Normen bereits.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß Kraftstoff und Motor sich noch in starker gegenseitiger Entwicklung befinden und deshalb die Gefahr besteht, durch vorzeitige Normung Schaden anzurichten. Auch steht, ähnlich wie beim Schmieröl, noch keineswegs überall fest, was wesentlich und was unwesentlich ist. Beispielsweise haben die Anschauungen über das *spez. Gew.* von Kraftstoffen starke Wandlungen durchgemacht. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe hielt man früher für schädliche Träger der Verpichungsneigung, – heute beurteilt man sie als nützliche Träger der Kompressionsfestigkeit. Nach EGLOFF hat eine überscharfe amerikanische Norm für den Schwefelgehalt durch den Zwang, unnötig scharf zu raffinieren, unermeßlichen wirtschaftlichen Schaden getan, ohne irgend etwas zu nutzen. Umgekehrt haben Bruchteile jener Norm an „aktivem“ Schwefel schon erhebliche praktische Bedeutung. Ähnliche Schwierigkeiten und Unsicherheiten bestehen über die Beurteilung der günstigsten Siedekurve und auch noch für die Beurteilung derjenigen Eigenschaft der Benzine, auf die heute besonders großer Wert gelegt wird, der Klopf- oder Kompressionsfestigkeit.

---

[1] Früher wurde Benzin nach Gewicht verkauft, wie dies heute noch im Großhandel geschieht. – [2] Der Behälter darf nicht allzu tief unter der Pumpe liegen, sonst saugt diese angesichts des hohen Dampfdruckes der Gasbenzinbestandteile neuzeitlicher Benzine nicht an, bzw. es bilden sich größere Mengen von Schaum. – [3] Deutschland ist mit seinen 60 000 – 70 000 Zapfstellen noch nicht übersetzt – zumal angesichts der noch bevorstehenden starken Entwicklung des deutschen Kraftfahrwesens. – [4] Vgl. U. S. Government Specification, 2d, Technical Paper, 323 B.

Das spezifische Gewicht hat seine frühere Bedeutung als Maßstab der Flüchtigkeit für den Verbraucher vollkommen verloren. Aber auch die von den Benzin-Benzol-Gemischen herrührende Übung, die Klopffestigkeit nach dem *spez. Gew.* zu beurteilen, ist abwegig, weil nur bei bekanntem *spez. Gew.* beider Bestandteile das Mischungsverhältnis ermittelt werden kann — im übrigen aber beim Benzin Klopffestigkeit und *spez. Gew.* durchaus nicht immer, auch nicht bei gleicher Flüchtigkeit, parallel gehen.

Hingegen ist es zulässig und beim heutigen Kleinverkauf des Benzins nach *l* angemessen, die Ausgiebigkeit eines Kraftstoffes und eines Benzins nach dem *spez. Gew.* zu beurteilen. Dies beruht darauf, daß die verschiedenen Benzine und Benzinfraktionen fast gleichen Heizwert untereinander haben und auch die in Betracht kommenden Glieder der Benzolreihe und der hydroaromatischen Reihe nicht sehr stark abweichen (Ausnahme: Alkoholgemische). Abgesehen hiervon hat das *spez. Gew.* wesentlich nur Interesse für analytische und betriebliche Zwecke.

Die Änderung des *spez. Gew.* mit der Temperatur spielt eine gewisse Rolle im Zapfstellenwesen, weil man irriger Weise größere Mankos mit ihrer Hilfe zu erklären versucht. In Wirklichkeit macht die Änderung des *spez. Gew.* mit der Temperatur nur ungefähr 0,0008 je 1° aus, so daß dieser Umstand für das Zapfstellenwesen keine ausschlaggebende Bedeutung hat. Hingegen ist die Temperaturkorrektur erforderlich, wenn die Bestimmung des *spez. Gew.* nicht bei 15° erfolgte und das *spez. Gew.* Anwendung auf Rechnungen mit großen Mengen finden soll.

Die Flüchtigkeit eines Benzins wird gewohnheitsmäßig durch die Siedeanalyse in der ENGLER-Apparatur bestimmt. Die zunehmende Verwendung von Gasbenzin, welches bei der üblichen ENGLER-Destillation teilweise als Verlust auftritt, wird Angleichung an die amerikanische Abwandlung der ENGLER-Apparatur mit Eiskühlung (vgl. U.S. Government Specification, 2d, Technical Paper, 323 B) nahelegen. Benzol und teilweise Benzin-Benzol-Gemische werden im KRÄMER-SPILKER-Apparat mit Kupferblase bestimmt, der etwas abweichende Siedekurven liefert. In Apparaten mit stärkerer Fraktionierungswirkung oder anderen Dimensionen erhält man noch andere Siedekurven.

Als charakteristisch für die Siedekurve wird ihre Höhenlage angesehen, welche durch Mittelwertbildung der Fünfer-Temperaturen nach WA. OSTWALD als Kennziffer berechnet wird. In den englisch sprechenden Ländern erhält man durch Mittelwertbildung der Zehner-Temperaturen die „average boiling temperature", welche fast identisch mit der Kennziffer ist. WHATMOUGH hat die Gleichgewichtssiedetemperatur eingeführt, welche experimentell die niedrigste Temperatur ist, bei der ein tropfendes Benzin ohne Kondensatbildung weiter destilliert. Ebenfalls eine eng verwandte experimentelle Größe ist der Taupunkt, diejenige höchste Temperatur, bei der verdampftes Benzin als Beginn der Kondensation die Wände benetzt bzw. Nebel bildet.

Erwähnt sei auch die Siedezahl nach RIESENFELD und BANDTE, welche diejenige Prozentmenge darstellt, welche bei Kennziffertemperatur übergeht. Die Autoren beanspruchen für diese Größe leichtere experimentelle Bestimmbarkeit.

Die Kennziffer gestattet Mischungsrechnung, d. h. man kann z. B. aus dem bekannten Mischungsverhältnis und den bekannten Kennziffern zweier Benzine die Kennziffer der Mischung berechnen. Die heute üblichen deutschen Autobenzine haben Kennziffern von etwa 120—125°, Benzolgemische etwa 10° niedriger. Für Alkoholgemische zeigt im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffmischungen die Siedekurve starke Abweichungen (Depressionen), so daß auch die Kennzifferrechnung für Alkoholgemische nicht anwendbar ist.

Die Siedekurve wird außer auf Höhenlage auf Steigung (mittlere Steigung nach WA. OSTWALD Fraktionierungsziffer genannt), auf Ausbildung der sog. Schwänze an beiden Enden sowie auf stetigen Verlauf beurteilt. Die Beurteilung der Siedekurve ist noch eine Kunst, wodurch der unbestimmte Charakter ihrer Ausdeutung ausreichend gekennzeichnet sein dürfte.

Noch weniger als die Siedekurve führt die Bestimmung des Dampfdruckes zum Ziel, obwohl die Literatur zahlreiche entsprechende Zahlenangaben und Dampfdrucktemperaturkurven enthält. Da Benzin kein einheitlicher oder auch nur konstant siedender Stoff ist, hängt sein Dampfdruck von der Größe des umgebenden Raumes ab.

Bei dieser unbefriedigenden Lage kommt verschärfend hinzu, daß für den praktischen Begriff der Flüchtigkeit eines Kraftstoffes die Verdampfungswärme merklichen Einfluß hat. Dies zeigt sich schon bei Benzolgemischen, dessen Verdampfungswärme etwa 10% größer ist als diejenige von Benzin, ganz besonders aber bei Alkoholgemischen mit ihrer erheblich größeren Verdampfungswärme. Je nach den Umständen kann eine größere Verdampfungswärme sich angenehm (Erhöhung des Füllungsgewichtes) oder unangenehm (Erschwerung des Anlassens) bemerkbar machen.

Man hat deshalb versucht, nicht nur Verdunstungskurven bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen (DIETERICH, „Analyse der Kraftstoffe", Berlin 1920), sondern auch apparativ den Vergasungsvorgang im Motor messend nachzuahmen (WAWRZINIOK, Mitteilungen des Instituts für Kraftfahrwesen, Dresden; Automobiltechnische Ztg. 1930). Zu allgemeiner Anerkennung sind alle diese Methoden noch nicht gekommen.

Für die Beurteilung der Flüchtigkeit eines Kraftstoffes ist zu sagen, daß zu große Flüchtigkeit keineswegs mehr erwünscht ist. Schon ein zu großer Gehalt an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (natural gasoline, case head gasoline) führt zu betriebsstörender Dampfblasenbildung (vapor lock). Aber auch die Anschauungen über die schwerstflüchtigen Bestandteile des Benzins ändern sich. Die Schmierölverdünnung durch unverbrannte „Siedeschwänze" tritt unter deutschen Betriebsverhältnissen in neuzeitlichen Motoren so wenig in Erscheinung, daß ihre Berücksichtigung praktisch

entfällt. Von Bedeutung ist der Umstand, daß 20–30% Anteile vorhanden sind, welche bis 100° sieden, weil anders der kalte Motor nicht nur schwer anläuft, sondern auch schwer Last annimmt.

Die Klopffestigkeit von Kraftstoffen ist diejenige Eigenschaft, welche seit den Arbeiten von RICARDO („Schnellaufende Verbrennungsmaschinen", Berlin 1926) die Aufmerksamkeit von Forschern und Verbrauchern in besonders starkem Maße auf sich zieht.

Zur Steigerung der Leistung eines Motors kann man Drehzahl und mittleren Kolbendruck erhöhen. Die Steigerung der Drehzahl hat ihre wirtschaftliche Grenze in der aus ihr folgenden Verringerung der Lebensdauer. Deshalb ist man von den Vorkriegsdrehzahlen von etwa $n = 2000$ nach vorübergehender Steigerung auf etwa $n = 4000$ zu etwa $n = 3000$ zurückgekehrt. Die Steigerung des mittleren Kolbendruckes wird in erster Linie durch Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses bei gleichzeitiger Erhöhung des Füllungsgrades angestrebt. Die Steigerung des Verdichtungsverhältnisses bringt bei niedrigen Verdichtungsverhältnissen starke, bei höheren Verdichtungsverhältnissen zunehmend kleinere Gewinne, welche man wunschweise als Mehrleistung oder Verbrauchsverringerung verwerten kann. Vor dem Kriege waren Verdichtungsverhältnisse von etwa 1 : 4, heute sind solche zwischen 1 : 5 und 1 : 6 normal. Die Verbesserung des Arbeitsverfahrens durch Erhöhung der Verdichtung beruht in erster Linie darauf, daß mit der Steigerung des Verdichtungsverhältnisses Verdichtungsenddruck und -temperatur beim Einsetzen der Verbrennung höher und nach dem zweiten Hauptsatz der Arbeitsgewinn größer ist, zum anderen auch darauf, daß durch Verkleinerung des toten Raumes die Verdünnung der frischen Ladung mit Abgasen und die wärmeableitende Wandfläche geringer ist.

Dem Bestreben nach Steigerung des Verdichtungsverhältnisses ist die Grenze durch die Klopferscheinung gegeben, welche darin besteht, daß für gegebene Verhältnisse die Überschreitung eines bestimmten Verdichtungsverhältnisses die motorische Verbrennung unruhigen, geräuschvollen und schließlich zerstörenden Charakter annehmen läßt. Trotz zahlreicher Untersuchungen ist der Klopfvorgang noch keineswegs voll erforscht. Im wesentlichen handelt es sich darum, daß am Ende der (fast adiabatischen) Verdichtung des Gemisches oder während des Ablaufes seiner Verbrennung für einen Teil des Gemisches diejenigen Temperaturen und Drucke erreicht werden, bei denen an Stelle der gewollten fortschreitenden „motorischen" Verbrennung eine spontane räumliche Entflammung der noch unverbrannten Teile der Ladung stattfindet.

Die Erscheinung ist besonders schwierig übersehbar dadurch, daß Kraftstoff und Motor beide maßgebend an ihr beteiligt sind. Insbesondere ist das Verdichtungsverhältnis keineswegs ein exaktes Maß für die Ansprüche eines Motors an die Kompressionsfestigkeit des Kraftstoffes. Auch bei Berücksichtigung des Füllungsgrades bestimmt es noch nicht die „Kompressionsfestigkeit des Motors". Vielmehr ist nach RICARDO, WHATMOUGH, JANEWEY u. a. die Form des Verbrennungsraumes von großer Bedeutung, ferner auch die Führung der Gasströme (Turbulenz oder Gleichstrom), endlich die Temperatur der Wandungen, wobei besonders heiße Stellen (Wärmestauungen) und die Wandungstemperatur beim zuletzt verbrennenden Gasrest (WHATMOUGH) eine besondere Rolle spielen. Alle diese Verhältnisse machen es wünschenswert, an Stelle des häufig irreführenden Verdichtungsverhältnisses für jeden Motor eine Klopfziffer anzugeben, welche sich beispielsweise in der RICARDOschen Skala eines Gemisches aus dem sehr kompressionsfesten Toluol und einem stark klopfenden normalen Benzin darstellen läßt.

So geht die Entwicklungsrichtung dahin, einerseits Motoren zu bauen, welche möglichst geringe Ansprüche an die Kompressionsfestigkeit der Kraftstoffe bei möglichst hoher Literleistung (z. B. 50 *PS* je 1 *l* Hubraum) und günstigem Verbrauch (z. B. 250 *g* Benzin je 1 effektive *PSh* bei Vollast) zeigen, und andererseits die Kraftstoffe zu hoher Kompressionsfestigkeit zu entwickeln.

Die Kompressionsfestigkeit eines Benzins hängt maßgebend mit seiner chemischen Zusammensetzung zusammen. Ein rein aliphatisches Benzin, z. B. Pennsylvania-Benzin, neigt stark zum Klopfen. Anscheinend ist die Klopfneigung an die lange ununterbrochene *C*-Kette gebunden. Wenigstens gelang es EDGAR, ein verzweigtes Octan von großer Kompressionsfestigkeit herzustellen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe zeigen mittlere Kompressionsfestigkeit, aromatische Kohlenwasserstoffe (und Alkohole) zeigen hohe Kompressionsfestigkeit. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist noch die weitere Regel gültig, daß die Kompressionsfestigkeit mit steigendem Siedepunkt abnimmt.

Nach RICARDO kann man die Kompressionsfestigkeit eines Kraftstoffgemisches aus dem Mischungsverhältnis und den Klopfwerten der Bestandteile errechnen. Wie weit die von RICARDO gefundenen Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben, steht noch nicht fest.

Jedenfalls ist es praktisch noch nicht möglich, auf Grund der chemischen Analyse eines Benzins seine Klopffestigkeit anzugeben. Vielmehr muß die Bestimmung der Klopffestigkeit experimentell im Motor erfolgen. Sowohl von industrieller Seite, wie von der Weltkraftkonferenz und vom VERBAND FÜR DIE MATERIALPRÜFUNGEN DER TECHNIK sind Bestrebungen im Gange, die Grundlagen und Methoden zur Klopffestigkeitsmessung international zu vereinheitlichen.

Die Bestimmung des Klopfwertes im Motor geschieht auf mannigfache Weise. RICARDO benutzt einen Einzylindermotor mit verstellbarem Verdichtungsverhältnis und ermittelt unter gegebenen Betriebsbedingungen das höchste brauchbare Verdichtungsverhältnis (h. u. c. r.). Die meisten anderen Forscher begnügen sich mit Motoren, deren Verdichtungsverhältnis nicht oder nur unter Unterbrechung des Betriebs (Zylinderunterlagen u. s. w.) verstellt werden kann, und ermitteln das für die Klopfgrenze maßgebende Mischungsverhältnis des zu untersuchenden Kraftstoffes mit einer bekannten Klopfbremse (z. B. Toluol oder Eisencarbonyl) oder Klopfpeitsche (z. B. Klopfbenzin oder Amylnitrit), um den gleichen Zustand durch ein Gemisch bekannter Stoffe (z. B. Klopfbenzin und Eisencarbonyl, Klopfbenzin und Toluol) darzustellen und zu benennen. Als Kennzeichen für das Eintreten der Klopfgrenze wird meist die Wahrnehmung des charakteristischen Geräusches durch das menschliche Ohr benutzt. Die in Amerika verbreitete Einrichtung nach

MIDGLEY benutzt einen durch die Klopfstöße betätigten elektrischen Kontakt, dessen Angaben durch Knallgasentwicklung oder durch andere geeignete Instrumente („Knockmeter") integriert werden. Außerdem kann man pneumatische oder optische Indicatoren sowie den charakteristischen Leistungsabfall zur Ermittlung der Klopfgrenze benutzen.

Obwohl die Erforschung und sogar die Messung des Klopfens sich noch in den Kinderschuhen befinden, haben sie doch erhebliche Verbesserungen in der Klopfbeständigkeit der Kraftstoffe gebracht. Beispielsweise stellte sich heraus, daß die früher wegen ihres hohen *spez. Gew.* irrtümlich als minderwertig angesehenen Naturbenzine von Borneo, Rumänien und Baku wegen ihrer hohen Kompressionsfestigkeit bessere Beurteilung verdienen. Weiter lernte man es, die Crackverfahren und neuerdings die Benzinsynthese so zu leiten, daß günstige Klopfwerte erzeugt werden. Endlich beruht auf der Beachtung der Klopferscheinungen die hohe Wertschätzung (in Deutschland) des Benzols, die Verwendung des Alkohols, sowie die Entwicklung von Klopfbremsen (s. unten).

Außer der Flüchtigkeit und der Kompressionsfestigkeit spielt die Reinheit eines Benzins in der Praxis eine große Rolle. Entsprechend der Veränderung der Herstellungsverfahren sind in Bezug auf die Reinheit neue Vorstellungen entstanden. Insbesondere ist der sog. Schwefelsäuretest, welcher früher in der Benzinindustrie üblich war und heute noch in der Benzolindustrie üblich ist, auf neuzeitliche Benzine nicht anwendbar. Um ihm zu genügen, müßte man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wegraffinieren, welche wertvolle Träger der Kompressionsfestigkeit sind.

So hat sich als einziger Maßstab für die Reinheit die Rückstandsbestimmung (gum test) entwickelt. Gummiartige, nichtflüchtige Rückstände sind im Benzin deswegen unerwünscht, weil sie sich beim Betrieb des Motors an der Unterseite des Ansaugventils niederschlagen und das Ansaugventil am Arbeiten hindern (Ansaugventilverpichung). Der Gehalt eines Benzins an gummiartigen Bestandteilen nimmt bei längerer Lagerung meist zu. Licht, Luft und Metalle scheinen die Gummibildung zu beschleunigen. Umgekehrt gibt es bereits eine Anzahl Zusatzstoffe, welche die Gummibildung verlangsamen. Man unterscheidet die Gummibestimmung in Glas- oder Quarzschalen (actual gum) sowie diejenige mit Sauerstoffzufuhr, welche höhere Werte ergibt (potential gum), und diejenige in Kupferschalen, bei der zugleich durch Graufärbung und Mehrgewicht der aktive Schwefel bestimmt wird. Die letzte Methode ist offensichtlich unbefriedigend. Der aktive Schwefel wird deshalb praktischerweise durch Erwärmen von blanken Kupferstreifen in dem zu prüfenden Kraftstoff auf 50° bestimmt, soweit man nicht die quantitative Bestimmung durch Umschütteln mit Quecksilber und Analyse des entstandenen Schwefelquecksilbers vorzieht.

Farbe und Geruch, welche man früher als Kennzeichen der Reinheit eines Benzins wertete, haben an Bedeutung verloren. Auch Wasser- und Schmutzgehalt werden angesichts der Unmöglichkeit, Durchschnittsproben in Bezug auf sie zu nehmen, analytisch nicht beachtet.

Die Lichtempfindlichkeit, welche bei manchen Benzinen nicht unerheblich ist, hat ebenfalls keine praktische Bedeutung.

3. Kraftstoffgemische. Die meisten Autokraftstoffe sind Gemische. Auch diejenigen, welche als Benzin verkauft werden, sind in der Regel Gemische aus verschiedenen Benzinqualitäten und enthalten häufig einen Zusatz von Benzol. Außerdem gibt es aber eine größere Anzahl deklarierter Mischungen, welche meist ebenso wie die Benzine einen Trivialnamen zu tragen pflegen (z. B. Aral, Motalin, Esso, Olexin, Dynamin, Monopolin).

Als häufige Bestandteile der Brennstoffgemische kommen einmal Kraftstoffe, wie Benzol, Braunkohlenbenzin, Alkohol, Methanol im Ausmaße von 5—40 *Gew.-%*, zum anderen sog. chemische Bremsen, klopfhindernde Mittel, wie Tetraäthylblei (Bd. II, 530) (in Deutschland bisher nicht) und Eisencarbonyl (Bd. IV, 325) (in Deutschland Motyl bzw. Motalin der *I. G.* bzw. der DEUTSCHEN GASOLIN A. G.) in Betracht. Bei diesen letzteren Mischungen, die man gedopte Benzine nennen kann, wird von den metallorganischen Verbindungen nur eine sehr kleine Menge (z. B. 1‰) zugesetzt. Diese metallorganischen Verbindungen haben die überraschende Wirkung, das Motorklopfen in ganz erstaunlichem Grade zu beseitigen.

Eisencarbonyl und Tetraäthylblei wirken beide volumenmäßig 300—400mal so stark klopfhindernd wie Benzol. Da ein Benzin-Benzol-Gemisch 60+40 *Gew.-%* üblich ist, so werden zur Herstellung entsprechend klopffester Gemische Mengen von etwa 0,1 *Vol.-%* Eisencarbonyl oder Tetraäthylblei dem Benzin zugesetzt. Bei Tetraäthylblei wird als Zwischenprodukt das sog. Ethylfluid hergestellt, welches außer Tetraäthylblei noch Äthylenbromid zur Umwandlung bleihaltiger Rückstände in hitzeflüchtiges Bromblei sowie Monochlornaphthalin zur Verbesserung der Schmierung von Ventilspindeln u. s. w. enthält. Bei Eisencarbonyl wurde als Zwischenprodukt „Motyl" durch Mischung mit der gleichen Menge Benzin hergestellt, um der Feuergefährlichkeit von Eisencarbonyl vorzubeugen. Jetzt wird Motalin durch Zentralmischung im Leunawerk hergestellt, so daß sich die Herstellung eines Zwischenproduktes erübrigt. — Patronenmotyl ist eine zwecks leichterer Mischung verdünntere eisencarbonylhaltige Lösung, von der 1% zuzusetzen ist. Man verwendet die Motylpatronen für Auslandsreisen. — Motalin hat die charakteristische Besonderheit, die feuerbespülten Teile des Motors mit lebhaft rot gefärbtem Eisenoxydpuder zu überziehen.

Weit verbreitet sind in Deutschland Benzin-Benzol-Gemische (Aral des BENZOL-VERBANDES, Motorin der DEUTSCHEN GASOLIN A. G., Dynamin der SHELL, Esso

der D. A. P. G., Olexin der OLEX), welche im Verhältnis 60:40 *Gew.-%* aus Benzin und Benzol durch kalte Mischung hergestellt werden (36 *Vol.-%* Benzol).

Alkoholkraftstoffe[1] aus absolutem Äthylalkohol haben sich als Monopolin der REICHSKRAFTSPRIT G. M. B. H. und des BENZOLVERBANDES in Deutschland gut eingeführt. Sie enthalten 20—25% Alkohol neben Benzin und gegebenenfalls Benzol. Die Besonderheit der Alkoholgemische, welche sich vorteilhaft durch saubere Verbrennung im Motor und durch Klopffestigkeit auszeichnen, ist ihre Wasserempfindlichkeit, welche bei Wasserzusatz zum Zerfall in zwei Phasen führt. Ein geringer Wasserzusatz macht sie auch kälteempfindlich insofern, als sie bei Abkühlung dann ebenfalls in zwei Phasen zerfallen.

Gemische werden in Deutschland wegen ihrer höheren Kompressionsfestigkeit, zum Teil auch wegen ihrer höheren Ausgiebigkeit höher bewertet als Autobenzin. Die Relation ist z. Z. (Dezember 1930) wie folgt:

Benzin 100% = ∾30 Pf., Monopolin 103%, Motalin 108%, Benzin-Benzol-Gemisch 111%, Benzol 128%.

Als Alkoholgemische sind auch die teuren Rennkraftstoffe (englische Discole, italienische Elcosina, deutsches Rennmotalin und deutsches Rennmonopolin) zu nennen, welche durch erheblichen Gehalt an Äthyl- und besonders Methylalkohol eine starke Innenkühlung des hochverdichtenden Rennmotors bewirken und dadurch höheres Füllungsgewicht (Mehrleistung) und saubere detonationsfreie Verbrennung in den hochverdichtenden Rennmotoren bewerkstelligen.

Literatur: American Petroleum, Jahrbuch des A. P. J., New York. — AUFHÄUSER, Brennstoff und Verbrennung. Berlin 1926. — BURSTIN, Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie. Berlin 1930. — DIETERICH, Analyse der Kraftstoffe. Berlin 1920. — DONATH und GRÖGER, Die Treibmittel der Kraftfahrzeuge. Berlin 1917. — EICHWALD, Mineralöle. Dresden 1925. — FORMÁNEK, Benzin, Benzinersatzstoffe u. s. w. Berlin 1918. — HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle. Berlin. — JENTZSCH. Flüssige Brennstoffe. Berlin 1926. — KEEL, Das Acetylen im Autobetrieb. Zürich 1919. — E. KESSER, Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens (Auspuffgase und Benzin Berlin 1930). — FREIHERR V. LÖW, Brennstoffgemische. Wiesbaden 1915. — Motalin-Handbuch der *I. G.* — MÜNDER, Die flüssigen Brennstoffe. Kempten 1922. — WA. OSTWALD, Autler-Chemie. Berlin 1909. — Derselbe, Autler-Rezeptchemie. Berlin 1917. — Derselbe, Automobiltechnisches Handbuch. 12. Aufl., Kapitel Kraftstoffe und motorische Verbrennung. Berlin 1928. — Derselbe, Das Automobilwesen der Gegenwart. S. 195. Kraftstoffe und Schmiermittel. Berlin 1928. — REICHENHEIM, Die wirtschaftliche Bedeutung der flüssigen Treibstoffe. Berlin 1922. — REICHSGESUNDHEITSAMT-*I. G.* Toxikologie und Hygiene des Kraftfahrwesens. Berlin 1930. — Report of the Empire Motor Fuels Committee. London 1924. — RICARDO, Schnelllaufende Verbrennungsmaschinen. Berlin 1926. — SCHMITZ-FOLLMANN, Die flüssigen Brennstoffe. Berlin 1923. — SEDLACZEK, Die Autotreibmittel des In- und Auslandes. Berlin 1927. — SEUFERT, Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Berlin 1921. — SPIELMANN, The constituents of coaltar. London 1924. — SPIERS, Technical Data on Fuel, Weltkraftkonferenz 1928. — ULMANN-HILLER, Die Benzinlagerung. Leipzig 1929. — WIRTH, Brennstoffchemie. Berlin 1922. *Wa. Ostwald.*

Mucidan-Präparate (KALICHEMIE A. G., Berlin) enthalten Rhodanalkalien nebst Antiseptica in Lösungen und Tabletten zu Spülungen und Inhalationen. *Dohrn.*

Mühlen s. Zerkleinerungsvorrichtungen.

Müllbeseitigung. Müll umfaßt im engeren Sinne unter dem Begriff Hausmüll alle festen Abfallstoffe (mit Ausnahme der Fäkalien), die sich in Küche und Haus ansammeln, einschließlich der Sperrstoffe, Bodengerümpel u. s. w. Im weiteren Sinne rechnet man dazu alle nicht mehr verwertbaren Abfallstoffe aus dem Handel, dem Gewerbe und der Industrie und die Abfälle von Kontor-, Waren- und Lagerhäusern, von Geschäften aller Warengattungen, Verwaltungsgebäuden, Kais und Schiffen, Bahnhöfen, Hotels, chemischen Instituten, Krankenhäusern, Friedhöfen u. s. w.

Je nach der Jahreszeit unterscheidet man Sommer- und Wintermüll, Frühjahrs- und Herbstmüll, je nach dem Klima tropisches, subtropisches Müll und Müll der gemäßigten Zonen, je nach der im Hausbrand verwendeten Brennstoffart und dem Zurücktreten der Brennstoffrückstände Steinkohlen- und Braunkohlenaschen- und

[1] Der mit dem 1. August 1930 wirksam gewordene deutsche Spritbeimischungszwang, der eine Beimischung von rechnerisch 2½% Alkohol zum Preise von 80 Pf./*l* vorsieht, ist in seiner bisherigen Auswirkung wesentlich eine indirekte Steuer.

Pflanzenstoffmüll, je nach der sozialen Schicht der Bevölkerung Müll aus Geschäfts-, Arbeiter-, Mittelstands-, Villenvierteln u. s. w. und je nach der morphologischen Struktur des Mülls kurzes und langes Müll sowie Sperrmüll, das insbesondere an den Tagen vor den großen Festen in die Erscheinung tritt.

Das Müll ist ein recht vielartig, anscheinend willkürlich zusammengesetzter Stoff von meist vielgestaltiger Struktur. Trotzdem lassen sich an ihm gewisse Eigenschaften erkennen, die zur Unterscheidung der einzelnen Müllarten dienen können. Diese Eigenschaften sind die äußeren Erscheinungen, das Raumgewicht, der Feuchtigkeitsgehalt, der Gehalt an Fein- und Grobmüll, der Gehalt an Aschen und brennbarer Substanz, der Heizwert nebst Rüttelgewicht, das *spez. Gew.*, die Verbrennlichkeit des Mülls und schließlich die Schmelzbarkeit der Verbrennungsrückstände. Daneben interessieren der Düngewert, der Gehalt an Speiseresten und Gemüseabfällen nebst deren Nährwert und bei tropischem und subtropischem Müll der Gehalt an Pflanzenstoffen im allgemeinen und an ausgereiften und hartblätterigen Pflanzenstoffen im besonderen und schließlich der Einfluß des Mülls auf Pflanzen, Tiere und Menschen in gesundheitlicher und auf den Boden in technischer Beziehung.

Die Müllbeseitigung ist eine wichtige Aufgabe der Kommunaltechnik. Wir befassen uns zunächst mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Mülls und seiner Teile, sodann mit den jährlich anfallenden Mengen nebst ihrer Einsammlung, weiterhin mit den verschiedenen Verfahren der Beseitigung, insbesondere mit der Müllverbrennung, und schließlich mit den Eigenschaften und dem Wert der bei der Müllverbrennung entstehenden Abfallenergie und anfallenden festen Rückstände.

Tabelle 1. Sortieranalysen von Hamburger Müll (feucht sortiert).

Probe Nr. / Datum der Entnahme	B 51 11. Juli 1928			B 45 21. Sept. 1927	B 46 27. Sept. 1927	B 47 25. Okt. 1927	B 49 16. Dez. 1927	B 50 24. Januar 1928
	1	2	3	4	5	6	7	8
	in Prozenten							
1. Siebdurchfall durch 5-*mm*-Maschen-Sieb	30,0	27,0	26,7	24,8	25,0	46,0	53,3	55,4
2. Schlacken	2,4	1,8	6,8	7,4	3,3	6,5	18,5	14,7
3. Kohlen und Koks	2,5	2,1	13,5	8,3	5,5	5,8	8,5	6,1
4. Knochen	1,6	1,4	25,8	1,4	1,7	1,2	0,6	0,8
5. Speisereste	7,8	9,8	63,5	14,1	25,8	6,1	4,0	8,8
6. Gemüseabfälle	15,9	21,5	70,0	5,9	4,5	6,2	2,1	1,3
7. Holz und Stroh	2,0	1,9	30,0	1,3	0,8	0,7	0,6	0,4
8. Papier	19,1	19,9	45,0	23,8	17,6	15,2	4,6	4,6
9. Lumpen und Leder	3,5	3,2	27,0	2,2	3,1	1,7	0,9	0,8
10. Glas	3,1	2,3	–	2,6	2,9	1,8	2,3	2,4
11. Keramische Stoffe u. Steine	5,9	4,5	3,2	5,8	4,5	4,9	2,0	1,2
12. Eisen	5,9	4,4	–	} 2,5	5,6	3,9	3,3	3,5
13. Metalle	0,5	0,3	–			0,2	–	0,2
Relative Luftfeuchtigkeit an den Sortiertagen um 14 Uhr in Prozenten								
	30–79			50–94	50–94	70–100	80–100	60–100
Thermochemische Analyse, Feuchtes Müll								
Feuchtigkeitsgehalt	40,7			29,7	36,5	18,9	10,0	20,9
Asche	32,9			55,2	45,5	58,7	71,4	55,0
Brennbare Substanz	26,4			15,1	18,0	22,4	18,6	24,1
Unterer Heizwert, *W. E.*	938			601	559	1127	1033	1229
Trockenes Müll								
Asche	55,0			77,9	70,7	72,1	79,0	69,2
Brennbare Substanz	44,2			21,4	28,1	27,4	20,6	30,3
Unterer Heizwert, *W. E.*	2167			1148	1344	1609	1261	1796

Probe B 51 trocknete beim Sortieren unter der Hand an. Spalte 1 enthält das unmittelbare und Spalte 2 das auf die ursprüngliche Feuchtigkeit berichtigte Ergebnis. In Spalte 3 ist der Feuchtigkeitsgehalt der einzelnen Bestandteile vermerkt.

Über die mechanische Zusammensetzung gibt die Sortieranalyse Aufschluß. Ihre Ausführung nimmt in der Regel mit 5 Mann 3—6 Tage in Anspruch, da jeweils größere Mengen, 5—10 m^3, zu sortieren sind. Die Analyse ist also recht kostspielig und langwierig. In der Tabelle 1 sind eine Reihe Sortieranalysen von Hamburger Braunkohlenaschenmüll zusammengestellt.

Aus Spalte 1 und 2 der Zusammenstellung ergibt sich, daß die Sortieranalyse recht unzuverlässige, problematische Ergebnisse liefern kann, wenn der relative Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Sortierraum niedrig ist. Man wird daher nur Analysen, die bei einem möglichst hohen und gleichbleibenden relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft ausgeführt werden, Vertrauen schenken können. Über weitere Sortieranalysen vgl. Literatur SILBERSCHMIDT. Im übrigen zeigt die Zusammenstellung, daß im Winter der Feuchtigkeitsgehalt kleiner und der Aschengehalt größer ist als im Sommer, daß der Gehalt an Knochen und Speiseresten, und zwar der vermehrten Fleischnahrung wegen, im Winter zunimmt und der Anfall an Gemüseabfällen dementsprechend erheblich zurückgeht, und daß insbesondere der Gehalt an Geschirrabfällen und Konservendosen recht erheblich ansteigt. Im praktischen Betrieb werden in der Regel kleinere Werte gefunden, z. B. für Hamburger Müll 2—3% Eisen (Konservendosen, Geschirrabfälle, Bandeisen, Drahtspiralen u. s. w.) — hierin anteilig 0,4% verzinnte Blechdosen — und 0,05% Metalle (Aluminium, Messing, Kupfer, Zink, Blei u. s. w.). Für das Müll der stark Konserven verbrauchenden Länder (England, Südamerika u. s. w.) werden dagegen Zahlen von 6—7% Eisengehalt genannt. Als Gehalt an Papier wird für englisches Müll 6—7% angegeben. Es dürfte jedoch in den Ländern, in denen viele Zeitungen gelesen werden, der Papieranfall noch größer sein. Jedenfalls ist der Papiergehalt im Müll aus Geschäftsvierteln, wie London-St. Marylebone, viel größer als hier angegeben. Den größten Feuchtigkeitsgehalt haben naturgemäß die Speisereste und Gemüseabfälle und darnach das Papier.

Der Anfall an Speiseresten, bezogen auf den getrockneten Zustand, beträgt etwa 9—12 *kg* je Kopf und Jahr von 313 Einsammlungstagen. Durch die Gemüseabfälle wird der Gehalt an Nährstoffen herabgesetzt. Das von allen Beschwerungsstoffen, Metallen, Glas, keramischen Scherben, Schlacken, Steinen u. s. w., befreite Müll ist zum mindesten ein Bodenverbesserungsmittel. Gelagertes und besonders aufbereitetes Müll kann dem Stallmist in seiner Wirkung als Dünger gleichkommen. Das größte Interesse beanspruchen die Eigenschaften des Mülls, die für seine Bewertung als Brennstoff wichtig sind. Es finden sich hierzu bei SILBERSCHMIDT (s. o.) zahlreiche Angaben.

Raumgewicht, Feuchtigkeit, Aschengehalt und Heizwert des Mülls sind gewissen Schwankungen unterworfen, die von der Art des Mülls abhängen und der Größenordnung nach etwa durch folgende Werte gekennzeichnet werden:

Müllart, feucht	Raumgewicht t/m^3	Feuchtigkeit %	Aschengehalt %	Brennbare Substanz %	Unterer Heizwert *W. E.*
Steinkohlenaschenmüll	0,5 ÷ 0,6	10	50	40	2600
Braunkohlenaschenmüll	0,4 ÷ 0,5	15	60	25	1250
Aschenarmes Pflanzenstoffmüll (Pariser Sommermüll)	0,3 ÷ 0,4	50	10	40	1500
Aschenreiches Pflanzenstoffmüll (Hamburger Sommermüll)	0,25 ÷ 0,35	35	39	26	850

Da die Müllarten mit den Jahreszeiten wechseln, so haben die Schwankungen für den einzelnen Ort im Laufe eines Jahres einen gewissen regelmäßigen (sinusartigen) Verlauf. BODLER (s. Literatur) hat am Münchener Müll eine Verbesserung des Heizwertes durch Absieben des Feinmülls festgestellt. Diese Verbesserung dürfte aber nicht allgemein für alle Müllarten zu erzielen sein. Erwähnt sei z. B. als Wertmaßstab für das englische Müll, daß etwa 41 Ziegeleien in der Umgebung

von London, die mit Meileröfen arbeiten, von den Londoner Müllverbrennungsanstalten den Siebdurchfall durch das 12-*mm*-Maschen-Sieb als Brennstoffzusatz zum Ton sowie aus dem Müll ausgesiebten Koks von 12—25 *mm* Korngröße als fast einzigen Brennstoff für das Brennen der Ziegel beziehen. Im Jahre 1926 wurden auf diese Weise 249 Million. Ziegel mit 110000 *t* Absiebungsrückständen hergestellt (The British Clayworker, Vol. 38, Nr. 444).

Im übrigen ist der Feinmüllgehalt des Sommermülls geringer als der des Wintermülls und naturgemäß der der aschenarmen Pflanzenstoffmüllarten am geringsten. Für englisches Müll wird ein Feinmüllgehalt von 15% im Sommer und 30% im Winter angegeben.

Die zunehmende Einführung von Gas- und Grudefeuerungen in der Küche und von Zentralheizungen im Hause drückt den Heizwert des Mülls herab. Die Sanierung der Großstädte und die Errichtung neuzeitlicher Siedlungen wird daher auch in steinkohlenreichen Ländern und Bezirken (England, Westfalen u. s. w.) eine Verringerung des Heizwertes zur Folge haben. Auch die Abwanderung der Kleinindustrien aus der Stadt bringt ein Absinken des Heizwertes mit sich. Der Heizwert des Mülls aus Villengegenden wird außerdem im Frühjahr und Herbst recht ungünstig durch beigemengte Gartenerde beeinflußt. Die Aufbesserung des Müllheizwertes durch systematische Erfassung aller möglichen brennbaren Abfallstoffe aus Handel, Gewerbe, Industrie u. s. w. muß daher mit allen Mitteln angestrebt werden.

Die Verbrennlichkeit ist die Eigenschaft des Mülls, leicht oder schwer zu verbrennen. Sie steht in keiner Beziehung zum Heizwert, dagegen hängen von ihr die erreichbaren Ofentemperaturen ab, indem leicht verbrennliches Müll hohe, schwer verbrennliches niedrige Temperaturen liefert. Von der Schmelzbarkeit der Verbrennungsrückstände hängt der Ofengang ab. Rückstände, die bei 500—800° Schlacken bilden, bringen einen leichten, die über 1100° erfordernden einen schweren Ofengang mit sich. Zwischen Verbrennlichkeit und Schmelzbarkeit besteht keine Beziehung.

Hinsichtlich des Einflusses des Mülls auf Tiere und Menschen in gesundheitlicher Beziehung wird auf Weyls Handbuch der Hygiene [2], S. 617 u. f. und S. 707 verwiesen. Zusammenfassend wird hier gesagt:

Die im Müll enthaltenen Substanzen, namentlich die zersetzungsfähigen Nahrungsmittelabfälle, können bei unzweckmäßiger Aufbewahrung durch Staub- und namentlich durch Geruchsbelästigung unter Umständen auf große Entfernungen unangenehm werden. Krankheitserreger können im Müll vorkommen und sich längere Zeit lebensfähig darin erhalten; die Gefahr, daß von Müllsammlungen aus Seuchen direkt auftreten, ist auf Grund der vorliegenden Erfahrungen nicht zu hoch anzuschlagen. Wenn auch die Möglichkeit einer direkten Verschleppung zuzugeben ist, so muß der Übertragung indirekt durch Mücken, Mäuse oder Ratten u. s. w. eine größere Bedeutung zuerkannt werden. Ein Herumwühlen im Müll ist unter allen Umständen unstatthaft wegen der Belästigung sowohl wie wegen der Gefährdung der betreffenden Sammler und auch der Bevölkerung.

Müllanfall, -Sammlung und -Abfuhr. Über den mittleren Anfall an Hausmüll in *kg* oder *l* je Kopf und Tag finden sich in der Literatur recht verschiedene Angaben. Nach allem dürfte der Anfall an Hausmüll in den Städten des west- und mitteleuropäischen Kontinents zwischen 0,4 und 0,7 *kg* je Kopf und Tag im Jahresdurchschnitt liegen. Für England gibt der Chef des englischen Gesundheitswesens, Mr. J. C. Dawes, die Zahl 0,75 *kg* an. Den jährlichen Anfall an Abfällen aus Handel, Gewerbe und Industrie kann man zu 5 bis 10% der Hausmüllmenge dem Gewicht nach einschätzen.

Die Mülleinsammlung und -Abfuhr kann hier nur gestreift werden.

Für die Einsammlung sollen möglichst verschließbare Behälter aus verzinktem Eisenblech von etwa 35 *l* Inhalt für die einzelne Haushaltung und 110 *l* Inhalt für ganze Häuser und von etwa 8 *kg* und 25 *kg* Leergewicht verwendet werden. Der Deckelverschluß soll derartig ausgebildet sein, daß der Deckel nicht von Hunden geöffnet und der Behälter mit Hilfe geeigneter Schüttkonstruktionen am Kasten des Abfuhrwagens mit möglichst geringer Staubentwicklung entleert werden kann. Es gilt dies insbesondere für Braunkohlenaschenmüll. Die kleinen Behälter, Mülleimer genannt, stehen in den Haushaltungen und werden in gewissen Zeitabständen vom Haushaltungspersonal auf die

Straße gestellt. Die großen Behälter, „Müllstandgefäße" genannt, stehen im Hausflur, Keller, Hof oder Vorgarten und werden von dem Personal der Müllabfuhr an den Abfuhrwagen herangebracht. Der Inhalt der Abfuhrwagenkasten schwankt je nach dem Gebietsumfang der Städte zwischen 3 und 10 m^3. Die kleineren Abfuhrwagen sind für Pferdebetrieb, Abfuhrwagen von 5 m^3 an in der Regel für motorischen Antrieb eingerichtet. Die Verteilung des Mülls im Kasten des Abfuhrwagens erfolgt entweder von Hand oder mechanisch. Für enge Straßen und Einbahnstraßen empfiehlt sich Füllung der Kästen von hinten, für breite Zweibahnstraßen dagegen Füllung von der Seite. Die Entleerung der Wagen geschieht durch Kippen nach hinten oder nach der Seite, bei kleineren Wagen von Hand, bei größeren motorisch, oder durch Öffnen von Bodenklappen oder durch Abheben und Kippen der Wagenkästen mit einem Kran. Es sind Benzin-, benzinelektrische und reinelektrische Kraftwagen im Gebrauch. Die letzteren beiden Arten zeichnen sich, insbesondere in der Ausführung mit Radnabenmotoren (FAUNWERKE, Nürnberg), durch eine geringe Chassishöhe und daher niedrige Ladekante aus und sind fahrtechnisch beliebt, da der Müllabfuhrwagen in der Stunde oft 50—100mal beim Verrücken von Haus zu Haus anhalten und wieder anfahren muß. Abb. 304 stellt einen der neuesten Wagentypen, einen benzinelektrisch angetriebenen Mülltrommelwagen von 10 m^3 Inhalt mit Längstrommel und seitlichen Einschüttöffnungen dar. Die Füllung erfolgt von Hand mit besonderen Einschütten, die Verteilung des Mülls mechanisch durch Drehen der Trommel, und die Entleerung ebenfalls mechanisch durch Kippen der Trommel nach hinten mittels Spindel. Der Antrieb des Wagens geschieht durch Radnabenmotoren; Trommel und Kippspindel werden unmittelbar vom Benzinmotor angetrieben. Es wird auch ein Wagen mit querliegender Trommel zum Füllen von hinten gebaut. Die mechanische Verteilung beruht auf der Tatsache, daß sich das an den Einschütten abgeböscht lagernde Müll beim Aufwärtsdrehen der Trommel (von der Einschüttseite aus gesehen) um einen Winkel von etwa 90° horizontal in der Trommel ausbreitet und daher beim Zurückdrehen der Trommel um den gleichen Winkel auf die andere Seite der Trommel zu liegen kommt.

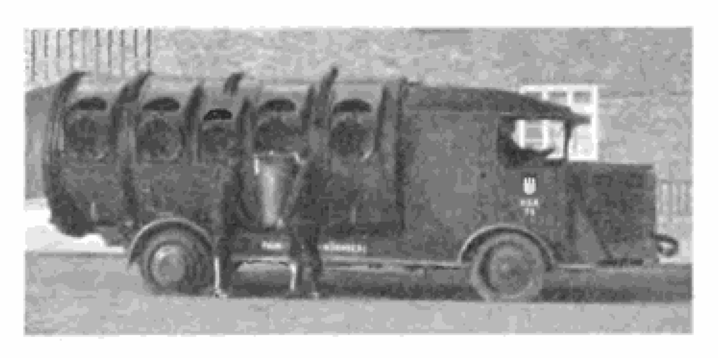


Abb. 304. Mülltrommelwagen der FAUNWERKE, Nürnberg.

Das gleiche Ziel erreichen auf anderen Wegen die neuesten Konstruktionen der KRUPP- und der KUKA-MERCEDES-BENZ-Müll-Kraftwagen. Das Entleeren der Müllgefäße in die Kästen der Abfuhrwagen wird durch maschinelle Kippvorrichtungen, Bauart SCHMIDT & MELMER, Weidenau a. d. Sieg, erleichtert.

In den Fällen, wo die Müllstandgefäße nicht unmittelbar in den Müllabfuhrwagen entleert, sondern erst nach Müllumladestellen (Wechseltonnensystem) gebracht werden, dienen zur Entleerung der Behälter meist sehr ausgeklügelte Umladeeinrichtungen, in denen die Müllgefäße außerdem nach jeder Entleerung gereinigt werden. Eine eigenartige, erwähnenswerte Lösung der Beförderung von Müllstandgefäßen stellt der Wechseltonnenwagen von Westminster, London, dar. Der Aufbau des Wagens besteht aus 6 Trögen, die auf den Umfang eines Rades verteilt sind. Die Radachse liegt parallel zur Längsachse des Wagens. Jeder Trog nimmt 10 Gefäße auf, so daß der Wagen 60 Gefäße faßt (*Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 1930, 1250).

Für ein Einwohnergebiet von 100 000 Einwohnern werden je nach der Wohngegend etwa 24 000—33 000 Mülleimer oder 8000—11 000 Müllstandgefäße und je nach der Entfernung der Abladestätte etwa 4—5 Abfuhrwagen je 10 m^3 oder 6—8 Abfuhrwagen je 6 m^3 ohne die Reserven, die man für die Eimer und Standgefäße zu 10, für die Müllwagen zu 20% annehmen kann, benötigt.

Das Benetzen des Mülls in den Haushaltungen zur Vorbeugung von Staubentwicklungen ist auf das äußerste Maß zu beschränken, da hierunter der Heizwert leidet und da das Müll bei starkem Frost in den Behältern anfriert, auch, wie später erwähnt, zum schnelleren Gären und Verfilzen neigt.

Die Verfahren der Müllbeseitigung. Die Frage der Müllbeseitigung ist so alt wie die Geschichte der Menschheit selbst. Die Kjökkenmöddinger (Speiseabfallhaufen) an der schleswigschen Ostküste, vielleicht auch die Hügelgräber (nicht Hünengräber) der Lüneburger Heide mit Epilobium angustifolium als Standortspflanze und das in der Atlantisfrage eine Rolle spielende Scherbenfeld auf dem Gallalhügel bei der Oase Udref in Südtunesien, ferner die Abfallgruben in den Kalktuffablagerungen des Pennickentales bei Jena u. s. w. sind Zeugen der Beseitigung von Abfallstoffen in vorgeschichtlicher und frühgeschichtlicher Zeit. Ja, es gibt eine Theorie, nach der die Pfahlbauten aus der Überlegung heraus, sich der

Abfallstoffe auf möglichst einfachem Wege zu entledigen, entstanden sein sollen. Und heute macht man es meist noch immer nicht viel anders. Man bringt das Müll entweder auf Ödländereien, oder man füllt Terrainfalten, Niederungen, verlassene Sand- und Tongruben, Steinbrüche u. s. w. damit aus, oder man errichtet Scherbelberge oder wirft es einfach in das Meer. Nur da, wo Grund und Boden entweder für den Ackerbau oder für Siedlungen dringend benötigt wird, sucht man nach anderen Beseitigungsverfahren. Seltener sind es hygienische Gründe allein, wie in Hamburg im Cholerajahr 1892 oder in Davos aus Sorge um die Reinhaltung des bedeutenden klimatischen Höhenkurortes (s. Literatur), die zu rationellen Beseitigungsverfahren führen. Nur in England hat man verhältnismäßig früh, 1870, mit der Beseitigung durch Verbrennung angefangen, vermutlich weil der große Gehalt des Mülls an Kohlen der Verbrennung des Mülls keine besonderen Schwierigkeiten entgegensetzte. Heute bestehen in England etwa 100 Anlagen für Müllverbrennung, 50 Städte fahren das Müll aufs Land ab und 20 Städte schaffen das Müll in die See.

Die verschiedenen Verfahren der Müllbeseitigung mit Ausnahme der Beseitigung durch Verbrennen können hier nur kurz behandelt werden, da sie nur lokal und zeitweise zu einer Bedeutung gelangten. Genannt mögen folgende werden:

Die Zwei- und Dreiteilung des Mülls in den Haushaltungen erstrebt in erster Linie die Gewinnung der Küchenabfälle als Frischfutter (kleinere Städte) oder Dauerfutter (größere Städte). Der Rest, ungeteilt oder getrennt in Asche, Schlacken, Kohlen, Koks und Kehricht einerseits und Alteisen, Metalle, Glas, Scherben, Steine, Gewebestoffe, Papier, Stroh, Leder, Gummi u. s. w. andererseits, wird ganz abgefahren oder nur seine erste Gruppe, und die zweite Gruppe wird als Altmaterial verwertet. Das Dreiteilungsverfahren wurde z. B. in Charlottenburg schon vor dem Kriege eingeführt. Es fand an den Kriegsnöten eine große Stütze, viele Städte richteten es daher in dieser Zeit meist in der Form des Zweiteilungsverfahrens aus Mangel an Futtermitteln ein. Nach dem Kriege verschwand das Verfahren in Charlottenburg und ging auch an anderen Orten ein oder zurück.

Die unmittelbare landwirtschaftliche Verwertung des Mülls gelangt in verschiedenen Formen zur Anwendung. Die Frischdüngung (nur für den Körnerfruchtbau), bei der das frische Müll sofort nach Anlieferung unter Herauslesen der Beschwerungsstoffe und Verbrennen der brennbaren Bestandteile im Freien untergepflügt wird, ist von den einfachen Beseitigungsverfahren das hygienisch einwandfreieste. Die Kompostierung des Mülls besteht in einem Vermodern des Mülls bei Luftabschluß zu einer humusartigen Substanz unter Bildung von Ammoniak und Salpeter. Die Beschwerungsstoffe müssen auf alle Fälle vorher herausgelesen werden. Bei der natürlichen Kompostierung wird das Müll, wenn irgend möglich, abwechselnd mit anderen landwirtschaftlichen Abfallstoffen, wie Stallmist, Laub, Erde u. s. w., oft auch mit der Flugasche von Müllverbrennungsanlagen, zu Haufen aufgeschichtet und mit Jauche übergossen. Die Dauer der Kompostierung ist bei Kompost für Ackerböden etwa 1 Jahr, für Gemüseböden etwa $1^3/_4$ Jahre. Das Verfahren ist nur in landwirtschaftlichen Kleinbetrieben mit Familienpersonal beliebt, da es viel Mühe und Arbeit macht. Sein Anwendungsbereich schwankt mit der Preiskonjunktur für künstliche Düngemittel. Daneben hat sich in den warmen und heißen Klimaten von Italien aus die Schnellkompostierung eingebürgert. Von den bekannten Verfahren seien das Verfahren von BECCARI in Florenz und das von BOGGIANO-PICO in Genua genannt. Bei beiden Verfahren wird das von den Beschwerungsstoffen befreite Müll in Betonzellen von 20—50 m^3 Inhalt eingetragen und vermodert bzw. verwest, beim ersteren oft unter Zugabe von Kalk und in kalten Klimaten unter Heizung mit Dampf, beim letzteren unter Zuführung eines Stromes von feuchter, warmer Luft. Die Kompostierung soll 25—30 Tage dauern.

Die unmittelbare landwirtschaftliche Verwertung spielt nur für kleine Gemeinden und Städte eine Rolle, da bei größeren Städten die Transportwege zu groß werden, wenn der gesamte Müllanfall verwertet werden soll. Man kann rechnen, daß etwa 10% des Müllanfalles ausreichen, um die Bedürfnisse der Gemüsebauern in der Um-

gebung einer Großstadt zu befriedigen. In Paris gelangten noch 1926 von 721 000 *t* jährlichen Müllanfalls 44% an die Landwirtschaft und 56% zur Verbrennung.

Heute wird in Paris fast der gesamte Müllanfall mit Ausnahme der 5% Marktabfälle verbrannt. Eine Ausnahme macht nur Berlin, wo immer noch das Müll auf weite Entfernungen hin zur Melioration von Niederungen abgefahren wird.

Die Verarbeitung des Mülls auf Düngemehl geschieht in maschinellen Anlagen durch Absieben des Feinmülls, Auslesen der Beschwerungsstoffe auf Transportbändern, Zerkleinern des Grobmülls in Hammermühlen und durch Vermahlen des Feinmülls mit dem zerkleinerten Grobmüll zu einem Mehl. Die ausgelesenen brennbaren Bestandteile werden verbrannt, die anderen als Altmaterial verwertet. Nach diesem Prinzip arbeitet die SOC. A. BELGIQUE D'ENGRAIS ORGANIQUES ET D'ELECTRICITÉ in Brüssel-Molenbeek-St. Jean, die das Düngemehl an die in den Niederungen nördlich und nordwestlich von Brüssel intensiv betriebene Landwirtschaft abgibt. Eine ähnliche Anlage bestand auch in Altona; diese brannte jedoch nach dem Kriege ab und wurde nicht wieder aufgebaut.

Andere Anlagen, wie die in München-Puchheim, in der nur das Feinmüll zur Verbesserung der Moorböden in der Umgebung der Anlage verwendet wird, stellen schon reine Sortieranlagen zur Verwertung der ausgelesenen Bestandteile als Altmaterial und zur Verbrennung der brennbaren Bestandteile dar. Hierzu gehörten auch die Sortieranlagen in Budapest und Amsterdam, die jedoch unterdes stillgelegt sind, letztere unter Aufrechterhaltung der Müllverbrennung.

Wir kommen nunmehr zu den Müllverbrennungsverfahren, die, wenn man will, heute ebenfalls Sortierverfahren sind, da man die Verbrennung des Mülls mit der in ihm enthaltenen brennbaren Substanz allein, also ohne Zuhilfenahme fremder Brennstoffe, auf alle Fälle durchführen will, und die im wesentlichen aus der Vereinigung zweier Probleme, nämlich des Transport- und des Verbrennungsproblems, bestehen. Heute kann man hierzu die nachfolgenden 4 Wege, in historischer Reihenfolge der neuesten Ausführungsformen aufgezählt, unterscheiden:

1. das Pariser Verfahren, bei dem ein Abtrennen der Feuchtigkeit durch Vortrocknen erfolgt, wenn diese den Betrag von 50% übersteigt;
2. das Verfahren der MUSAG, Köln, bei dem das Grobmüll vom Feinmüll getrennt, ersteres unmittelbar verbrannt, letzteres allerdings unter Zuhilfenahme von fremden Brennstoffen gesintert oder geschmolzen wird;
3. das Verfahren von HEENAN & FROUDE, Worcester (*Bamag*, Berlin), bei dem das Grobmüll ebenfalls vom Feinmüll getrennt wird, aber nur um das Grobmüll getrennt zu zerkleinern und dann, wieder gemischt mit dem Feinmüll, der Verbrennung zuzuführen, und schließlich
4. das Verfahren der LURGI-GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK in Frankfurt a. M., bei dem die schwerer schmelzbaren und schwerer verbrennlichen Bestandteile des Feinmülls im Feuer durch Windsichtung abgeschieden und, getrennt vom Grobmüll, in einer besonderen Veraschungskammer verascht werden.

Die größten Schwierigkeiten macht wohl immer noch das noch jüngere Transportproblem, nicht nur weil täglich außergewöhnlich große Mengen zu transportieren sind, sondern weil das Müll beim Lagern zum Gären, Verfilzen und Brückenbauen neigt, was ein siloartiges Speichern erschwert und eine besondere Auflockerung des Mülls erforderlich macht. Erwünscht ist es daher, insbesondere für die tropischen Klimate, das Müll so, wie es ankommt, sofort zu verbrennen. Da jedoch die Müllanfuhr in der Regel täglich nur 8^h lang dauert, die Müllverbrennung dagegen auf 24^h ausgedehnt werden muß, um ihre kostspieligen Einrichtungen möglichst wirtschaftlich auszunutzen, ist ein Speichern des Mülls kaum zu vermeiden. An manchen Orten betreibt man daher die Verbrennungsanstalten täglich nur 16^h lang. Man speichert entweder in Bunkern oder in Abfuhrgefäßen; im letzteren Falle muß man genügend Behälter, wie Müllstandsgefäße, Wagenkästen u. s. w., zum Aus-

wechseln zur Verfügung -haben. Mit Rücksicht auf die großen täglichen Schwankungen und wegen des Betriebsausfalles an Sonn- und Feiertagen muß man etwa das 2- bis 3fache des mittleren täglichen Anfalles (berechnet auf den Kalendertag) als Bunkerraum bereithalten, z. B. für deutsche Verhältnisse für je 100 000 Einwohner etwa 200—300 m^3. Hat man viel Abfälle aus Handel, Gewerbe und Industrie zu erwarten, so rechnet man besser mit einem Bunkerraum von 300—400 m^3.

Die Entleerung der Bunker erfolgt bei den unter 1 und 4 genannten Verfahren mittels Greifer. Bei den Verfahren unter 2 und 3 gelangen siloartige Speicher zur Verwendung, die, da ausgedehnte Transport- und Aufbereitungsanlagen bereits einen Teil des Mülls aufnehmen, verhältnismäßig klein gehalten sind. Diese Speicher werden durch Austragapparate am unteren Ende der Silos entleert. Als Greifer bewährt sich der 8-Schalengreifer (Verfahren unter 4) am besten, da er sicher greift und das Müll zusammenpreßt, so daß er 50—75% mehr greift, als seinem rechnerischen Inhalte entspricht. Besondere Erwähnung verdient noch die magnetische Eisenausscheidung des Verfahrens von HEENAN & FROUDE, die mit rotierenden Fördertrommeln erfolgt, deren Umfang am Auslauf der Trommel mit Magneten besetzt ist. Diese Magnetscheider arbeiten im vorliegenden Falle zuverlässiger und ausgiebiger als die bekannten Magnettrommeln, über die das zu scheidende Gut hinwegläuft. Das Auflockern des Mülls wird bei den Verfahren 1—3 durch die ausgedehnten Transport- und Aufbereitungsanlagen bewirkt, beim Verfahren 4 durch eine einfache Schwingrinne in Verbindung mit geeigneten Ofenbeschickungseinrichtungen.

Alle Verfahren streben eine Gewinnung der beim Verbrennen entstehenden Abhitze und eine Aufbereitung und Verwertung der festen Rückstände an. Die Anlagen sind in großen, geräumigen, luftigen und hellen Hallen untergebracht, u. zw. möglichst so, daß vom Bunker ab das Müll der Sicht entzogen ist. Am vollkommensten ist in dieser Hinsicht das Verfahren unter 2 ausgebildet. An den Stellen, wo Staub entstehen kann, wird durch geeignete Absaugeeinrichtungen einer Verstaubung des Betriebes vorgebeugt. Ein automatisches Zumessen des Mülls dem Gewichte nach und ein Zurückwiegen der Rückstände sieht nur das Verfahren unter 4 vor.

Das erheblich ältere Verbrennungsproblem hat eine große Anzahl von Konstruktionsformen zutage gefördert, die in die nachfolgenden 6 Gruppen eingeteilt werden können:

1. Herdöfen mit Spaltrost, Handbeschickung und Handentschlackung (die meisten englischen Öfen, ausgeführt unter andern für Hamburg-Bullerdeich, Zürich und Brüssel);

2. Herdöfen mit Spaltrost, hydraulischer Vorschubbeschickung und hydraulischem Abstreifrost (HEENAN & FROUDE, Worcester, *Bamag*, Berlin, im Betrieb unter andern in Glasgow und Zürich);

3. Herdöfen mit Düsenkorbrost, Fallrohrbeschickung und Entschlackung durch Kippen des Korbrostes (im Betrieb unter andern in Paris);

4. Herdofen mit Düsenvorschubrost, maschineller Beschickung und Entschlackung (VESUVIO, München, und MUSAG, Köln, im Betrieb unter andern in Den Haag und Köln a. Rh.);

5. *a)* Schachtofen mit seitlichen Düsen, mechanischer Beschickung und Entschlackung (DIDIER, Stettin, im Betrieb unter andern in Davos und London-Marylebone);

b) Schachtofen mit Düsenrostplatte, Windsichtung, Winderhitzer, Doppelglockenbeschickung, Handentschlackung (Hamburger Ofen, im Betrieb unter andern in Hamburg, Alter Teichweg, und Werft von BLOHM & VOSS);

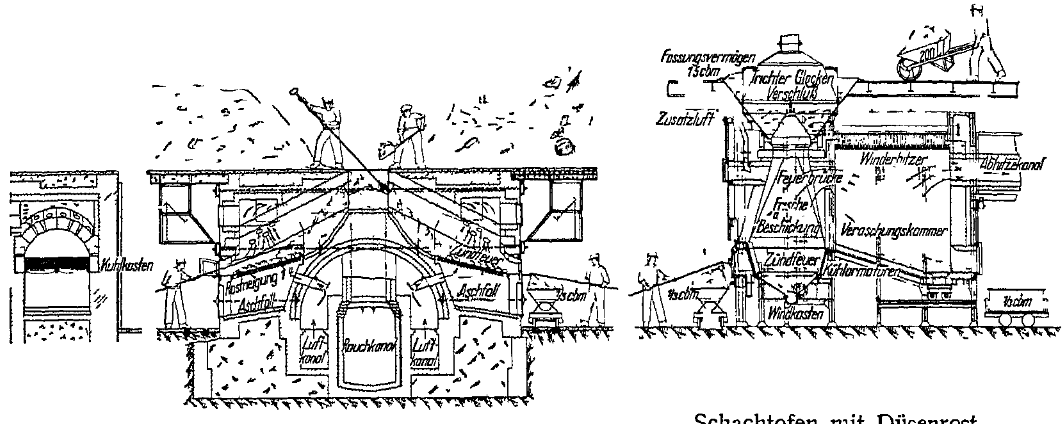
c) Schachtofen mit unteren und seitlichen Düsenplatten, maschineller Beschickung und Entschlackung (VESUVIO, München, im Betrieb unter andern in Altona, Den Haag und Amsterdam);

d) Schachtofen mit Düsenrostplatte, maschineller Beschickung und Handentschlackung (HUMBOLDT, Köln, im Betrieb unter andern in Aachen und Barmen);

6. Kammerofen mit Düsenrostplatte, Windsichtung, Winderhitzer, hydraulischer Gleitbeschickung und Schlackenausdrückung sowie mit Nachverbrennungsherd (LURGI, Frankfurt a. M., im Betrieb in Hamburg, Alter Teichweg, im Bau in Hamburg, Borsigstraße).

Nicht in diese Einteilung hinein passen einerseits der Drehrohrofen nach Art der Zementdrehrohröfen, der in Frederiksborg in Kopenhagen im Jahre 1927 wiederum erprobt wurde, andererseits die in Nordamerika verbreiteten Öfen nach Art der Zentralheizungskessel der DECARIE INCINERATOR CORPORATION, New York.

Zu erwähnen ist endlich noch das Verbrennen des Mülls im Freien. Das Müll wird hierzu in langen, an der Grundfläche 5–6 *m* breiten und etwa 2–3 *m* hohen Haufen auf einem trockenen, etwas erhöht liegenden Platz mit möglichst wasserundurchlässiger Sohle aufgeschichtet. Am Rande des Haufens wird eine Lage Reisig angelegt und angezündet. Der Müllhaufen fängt Feuer und brennt ohne weiteres Zutun so lange fort, bis die brennbare Substanz ausgebrannt ist, was je nach der Größe des Haufens und dem Wetter 4–8 Wochen dauern kann. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte haben den vom Brennen der Mansfelder Kupferschiefer und der Kieselgur her bekannten, manchen Personen unangenehmen, brenzligen Geruch nach brennendem und schwelendem Bitumen. Die verbleibenden Rückstände dürften für Bodenverbesserungszwecke sehr am Platze sein.



Herdofen mit Spaltrost, erbaut 1894/1895. Schachtofen mit Düsenrost, erbaut 1910/1911.

Abb. 305. Öfen der Hamburger Müllverbrennungsanstalten.

Die Grundlage der Einteilung der Ofenarten ist das Luftzuführungsorgan, der Rost. Zwischen Rost und Müll besteht ein gewisser Zusammenhang, wonach der morphologisch recht vielgestaltigen Struktur des Mülls wegen beim Spaltrost dauernd im Feuer geschürt werden muß, wenn die Verbrennungsluft über den ganzen Rost hin gleichmäßig verteilt durch die Brennstoffschicht dringen soll, während beim Düsenrost der Widerstand der Luft in den Düsen gegenüber dem Widerstand in der Brennstoffschicht so groß ist, daß hierdurch bereits eine gleichmäßige Verteilung der Luft erreicht und daher Schürarbeit nicht mehr erforderlich ist. Die Spaltroste müssen mit flacher, ausgebreiteter Brennstoffschicht betrieben werden, sie führen daher zum Herdofen; die Düsenroste vertragen hohe Brennstoffschicht auf schmaler Basis und sind daher die Ausgangsform für den Schacht- und Kammerofen. Da die Schürarbeit bei schwerem und dichtem Müll länger dauert als bei leichtem und lockerem Müll, so ist die Leistung auf dem Spaltrost mit Wintermüll geringer als mit Sommermüll. Beim Düsenrost ist es umgekehrt. Da hier außerdem die Schürarbeit ganz wegfällt, so muß unter sonst gleichen Bedingungen die Leistung auf dem Düsenrost immer größer sein als die Leistung auf dem Spaltrost. Im übrigen ist die Verbrennung des Mülls auf dem Düsenrost gesicherter als auf dem Spaltrost, da das Müll auf ersterem durch keine Bewegung im Verbrennungsvorgang gestört wird, was erfahrungsgemäß bei schwer entzündlichen und schwer verbrennlichen Brennstoffen von Bedeutung ist. Und weiterhin

ist die Verbrennung von aschenreichem Müll auf bewegten Rosten (Vorschubrosten) bisher auf große Schwierigkeiten gestoßen.

Die Abb. 305 stellt die beiden Grenztypen der Ofeneinteilung dar. Die Leistungen sind im Herdofen 113 *kg* und im Schachtofen 1035 *kg* je 1 m^2 Rostfläche und Stunde. Durch Anwendung erhitzter Verbrennungsluft und maschineller Entschlackung wird beim Schachtofen eine weitere Steigerung des Verbrennungsvorganges und der Rostleistung – 2200 bis 2700 *kg* — erreicht. Da im Schachtofen die Dauer der Verbrennung von Holzkohle etwa 3,4 *kg* und von Hochofenkoks etwa 4,5 *kg* je 1″ ist, so müßte mit einem Müll, das 25% brennbare Bestandteile enthält, eine mittlere Rostleistung von 2880 *kg* je 1 m^2 Rostfläche und Stunde zu erzielen sein, wenn von den 25% brennbarer Bestandteile 20% an der Verbrennung teilnehmen. Die Müllschichthöhe soll im Schachtofen nicht größer als 1500 *mm* sein, da sonst Schwelen und Verkoken eintritt. Auch die Herdöfen mit Spaltrost kommen mit Hilfe maschineller Beschickung und Entschlackung auf Rostleistungen von 400 bis 600 *kg* je 1 $m^2/^h$, und unter den Herdöfen mit Düsenrost erreicht der Bréchot-Ofen eine Leistung von 1200 *kg* je 1 $m^2/^h$. Der Bréchot-Ofen ist in der Abb. 306 dargestellt, da er in der obigen Ofeneinteilung eine Mittelstellung einnimmt, unter andern in Paris in einer größeren Anzahl von Öfen ausgeführt ist, und da er der Idee der Müllverbrennung bisher recht gute Dienste geleistet hat.

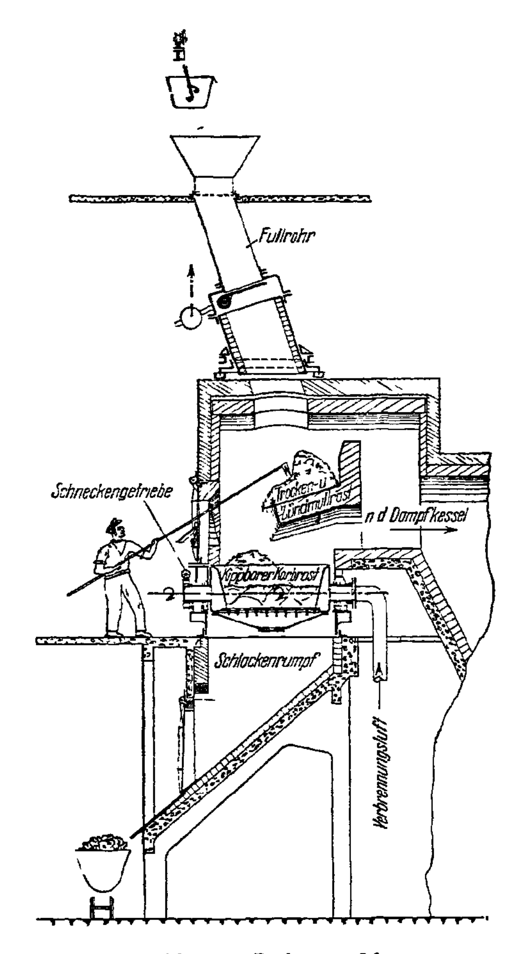


Abb. 306. Bréchot-Ofen.

Die Rostleistung ist nun nicht allein abhängig von der Ofenkonstruktion, sondern auch recht erheblich vom Heizwert und von der Verbrennlichkeit des Mülls. Sie schwankt daher auch mit den Jahreszeiten.

Heizwert und Rostleistung stehen hiernach bei dem in Abb. 305 dargestellten Schachtofen in nebenstehender Beziehung zueinander.

Mullart	Unterer Heizwert *W. E.*	Rostleistung *kg*/m^2 und Stunde
Steinkohlenaschenmüll		
Sommermüll, Mindestwert	1200 bis 1400	850
Mittelwert		935
Wintermüll, Mittelwert		1080
Höchstwert		1155
Braunkohlenaschenmüll		
Sommermüll, Mindestwert	835	530
Mittelwert	950	650
Wintermüll, Mittelwert	1150	820
Höchstwert	1250	960

Die Rostleistung steigt zunächst mit zunehmendem Heizwert schnell an, erreicht bei 1500—1800 *W. E.* ihre höchsten Werte und fällt dann ebenso schnell bis zu den Werten ab, die für fossile Brennstoffe gelten, bei 3000 *W. E.* etwa 300 *kg*, bei 4000 *W. E.* etwa 250 *kg* und bei 7600 *W. E.* etwa 150 *kg* je 1 $m^2/^h$.

Von recht erheblichem Einfluß auf die Rostleistung ist die Temperatur der Verbrennungsluft. Je heißer die Luft, umso größer im übrigen das Ausbringen an Schlacken und umso kleiner der Anfall an Flugasche. Die erreichbaren

Ofentemperaturen scheinen dagegen in erster Linie von der Verbrennlichkeit des Mülls abzuhängen.

Im Anschlusse hieran ist noch die Frage zu beantworten, bei welchem niedrigsten Heizwert noch die Verbrennung des Mülls denkbar ist. Im Mansfelder Kupferschiefer-Hochofen (s. Kupfer, Bd. VII, 104) wird die *t* gebrannter Schiefer mit 12–13% Koks, d. h. ein Brennstoff-Schiefergemisch von 860 *W. E.*, bei einer Temperatur in der Schmelzzone des Ofens von etwa 1500° zu flüssiger Schlacke niedergeschmolzen. Nach HILLIGER, Fortschritte in der Entwicklung der Wärmewirtschaft, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1923**, 981, gilt für die Aufrechterhaltung der Verbrennung folgendes:

	Rohbraunkohle	Braunk.-Brikett	Steinkohle
Erforderliche Mindesttemperatur	900°	950°	1050°
„ Wärmemenge je 1 *kg*	600 *W.E.*	300 *W.E.*	250 *W.E.*

Hiernach sollte man ein Müll von 600 *W. E.* noch verbrennen können, wenn man nur den Ofen groß genug macht und ihn nicht zu oft ausgehen läßt.

Leider lassen sich nun nur die unter 4 der Ofeneinteilung genannten Konstruktionen kontinuierlich betreiben. Bei allen anderen Konstruktionen muß man chargenweise arbeiten. Man muß daher darnach streben, die Dauer der Chargenunterbrechung durch besondere Hilfsmittel, z. B., wie in Abb. 307 dargestellt, durch Verbindung der maschinellen Schlackenausdrückung mit einem Nachverbrennungsherd, so kurz wie möglich zu machen.

Die neuzeitlichen Ofenkonstruktionen zeigen das Streben nach großen Ofeneinheiten – 100 bis 200 *t* je Ofen und 24^h –, die der Energiearmut des Mülls besser Rechnung tragen, indem ihre Wärmeverluste verhältnismäßig geringer sind, und die eine wirtschaftlichere Ausnutzung der maschinellen Hilfsmittel und eine Herabsetzung der Betriebskosten ermöglichen. Auch die Verbrennungsräume sind verhältnismäßig größer als bei älteren Konstruktionen. Die Öfen nach Abb. 307 arbeiten mit einer Feuerraumbelastung von 300 000–500 000 *W. E.* je $m^3/^h$.

Die Vortrocknung des Mülls im Ofen selbst ist, um hohe Leistungen und Feuerraumtemperaturen zu erzielen, sehr erwünscht, jedoch wird mit Vortrocknungsräumen, wie in Abb. 306, kaum der beabsichtigte Erfolg zu erzielen sein, da für diese Art der Vortrocknung eine große Berührungs- und Einstrahlfläche sowie häufiges Umschichten des Müllhaufens erforderlich ist. Größeren Erfolg hat das Durchblasen heißen Windes, wie dies in dem Ofen nach Abb. 307 geschieht, dessen Winderhitzer eine so große Wärmekapazität hat, daß er die Windtemperatur noch etwa $^1/_4$–$^1/_2{}^h$ lang ohne Zuführung neuer Wärme auf ungefähr gleicher Höhe halten kann.

Zur Luftlieferung verwendet man in der Regel für Spaltroste Ventilatorgebläse, für Düsenroste aber besser rotierende Kolbengebläse. Die erforderliche Luftmenge ist abhängig vom Heizwert und die Rauchgasmenge außerdem vom Gehalt des Mülls an Wasser.

Von einem täglichen Müllanfall von 20 *t* an wird man wohl immer die Ofenabhitze zur Erzeugung von Dampf oder Herstellung von Warmwasser ausnutzen. Für die Dampferzeugung kommen bei sehr aschenreichem Müll nur Steilrohr- oder Schrägrohrkessel in Frage, da bei diesen Kesselarten die Entfernung der Flugasche aus den Rohrsystemen müheloser und störungsfreier vor sich geht als bei anderen. Für aschenarmes Müll ist der kombinierte Einflammrohr-Rauchrohrkessel besser am Platze, da dieser Kessel weniger Wärmeverluste und einen verhältnismäßig größeren Wasserinhalt hat. Speisewasservorwärmer, Dampftrockner, Überhitzer und Rußbläser sind vorzusehen, erstere aber mehr als Aschenfänger. Der Überhitzer liegt in der Regel im ersten Zug; es hat sich hier der HEIZMANN-Überhitzer der Firma VICTOR HAEHL & CIE., Straßburg-Ruprechtsau, aus Sondergußeisen am besten bewährt, da dieser Überhitzer sehr unempfindlich gegen Aschen ist und viele Jahre ohne

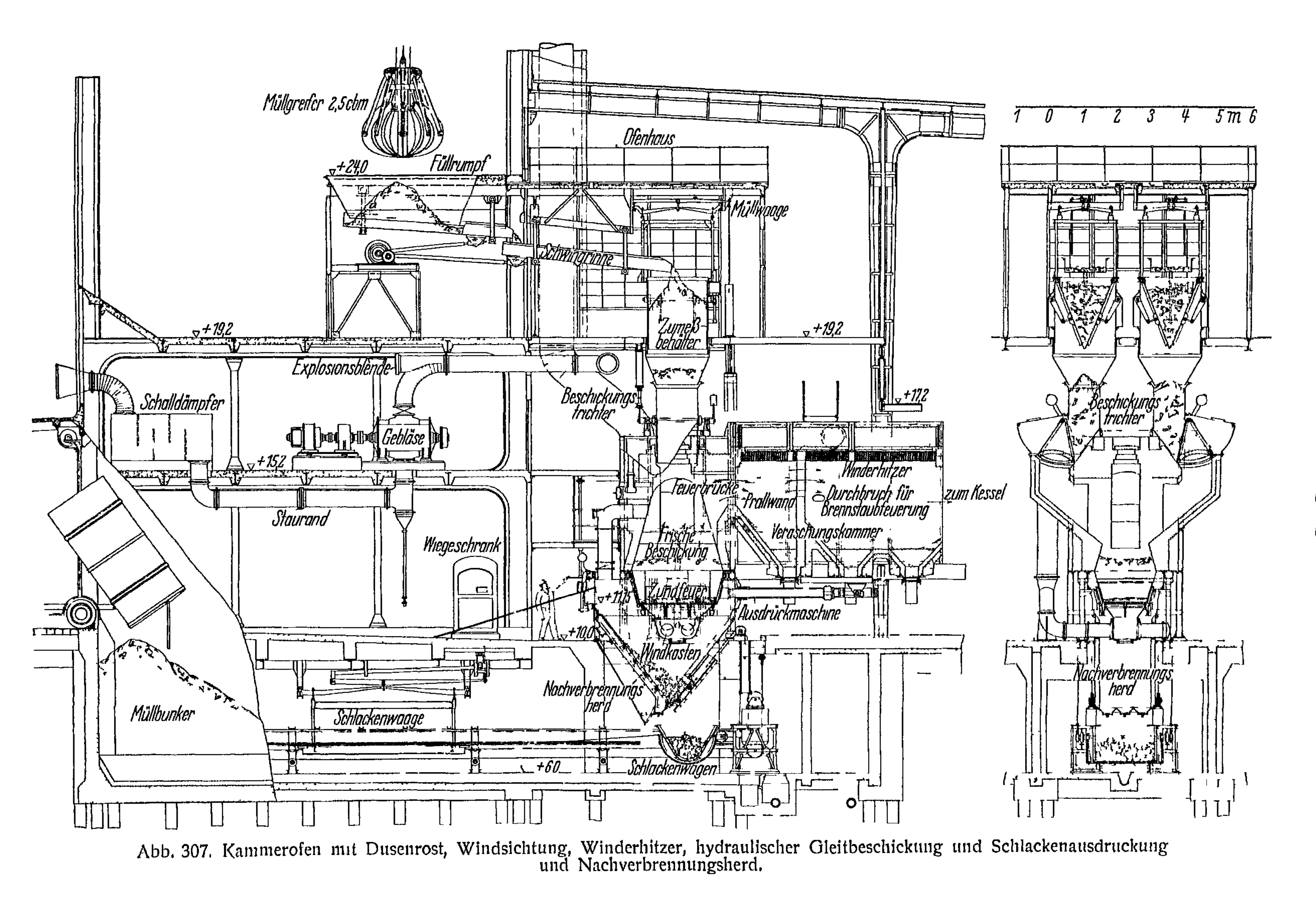


Abb. 307. Kammerofen mit Düsenrost, Windsichtung, Winderhitzer, hydraulischer Gleitbeschickung und Schlackenausdrückung und Nachverbrennungsherd.

Störungen arbeitet. Der geringen Abhitzetemperaturen wegen geht man mit der Dampfspannung nicht über 20 *Atm.* und mit der Dampftemperatur nicht über 300° hinaus. Man rechnet für ein Müll von 800—1800 *W.E.* bei einer Rostleistung von 800—1200 *kg* je 1 m^2 und 1 ^{h} mit 100 m^2 und bei einer Rostleistung von 1600—2500 *kg* mit 150 m^2 Kesselheizfläche je 1 m^2 Rostfläche.

Es ist sehr schwierig, für die Verdampfung zuverlässige Angaben zu machen, weil sie vom Heizwert und der Verbrennlichkeit des Mülls, der Schmelzbarkeit der Verbrennungsrückstände (Wärmeaufwand für die Schlackenbildung), der Ofenbauart und dem Kesselwirkungsgrad abhängt. Im allgemeinen kann man sagen, daß man bei der Verbrennung von Braunkohlenaschenmüll mit jährlichen Schwankungen des Heizwertes von 800—1250 *W. E.* Verdampfungen von 0,25—0,75 je 1 *kg* Müll erzielt. Für Steinkohlenaschenmüll werden Verdampfungsziffern von 1—2 *kg* angegeben, und für Pflanzenstoffmüll dürften diese Ziffern zwischen 0,75 und 1,5 liegen.

Die absoluten Dampfmengen richten sich naturgemäß nach dem Müllanfall und der Verdampfungsziffer und sind demzufolge für Steinkohlen- und Braunkohlenaschenmüll im Sommer erheblich geringer als im Winter. Werden größere Dampfmengen, als durch die Verbrennung des Mülls erzeugbar, verlangt, so hilft man sich entweder durch Zusetzen fremder Brennstoffe zum Müll, oder man richtet die Müllverbrennungsöfen mit Zusatzfeuerungen für Brennstaub, Öl u. s. w. ein, oder man stellt neben den mit Müll beheizten Kesseln solche für Kohlenfeuerung auf.

Die Frage der Abhitze- und Dampfverwertung ist allgemein nicht so einfach zu beantworten, da sie von den lokalen Verhältnissen abhängt und unter Umständen durch die täglichen und jährlichen Schwankungen der Abhitzemenge erschwert wird. Am einfachsten ist es, wenn man den Dampf unmittelbar an einen großen Abnehmer in der Nachbarschaft der Müllverbrennungsanstalt, dessen Bedarf das ganze Jahr über erheblich größer als die Erzeugung der Müllverbrennungsanstalt ist — Fernheizwerke, Elektrizitätswerk, Schlachthof, Krankenhaus, chemische Industrie u. s. w. —, abgeben kann. Man muß dann nur besorgt sein, daß man das Kondensat zu 80—90% der gelieferten Dampfmenge für die Kesselspeisung wieder zurückbekommt, oder, wenn dies nicht möglich ist, muß man das fehlende Kondensat unter Aufwendung von etwa 25% der erzeugten Dampfmenge in einer Verdampferanlage mit GENSECKE-Wärmepumpe herstellen. In diesem Falle benötigt man noch 2,5—3 m^3 Kühlwasser je 1 *t* Dampf. Der Eigenbedarf an Dampf für Heizung, Mannschaftsbäder u. s. w. beträgt in den gemäßigten Klimaten etwa 0,01 *t* Dampf je 1 *t* Müll. Der nächste, schon umständlichere Weg ist der, daß man die Dampfenergie in einem eigenen Elektrizitätswerk in elektrische Energie umsetzt. Man würde dann je 1 *t* Müll bei 0,25facher Verdampfung etwa 35 *kWh* und bei 1facher Verdampfung 4mal mehr, d. h. 140 *kWh*, erzeugen können. Der Eigenbedarf für den gesamten Betrieb einschließlich Schlackenaufbereitung, Beleuchtung u. s. w. beträgt in einem Betrieb mit Handtransport des Mülls und der Schlacken, Handbeschickung und Handentschlackung etwa 8—10 *kWh* je 1 *t* Müll, in einem Betrieb mit maschinellem Transport, maschineller Beschickung und Entschlackung je nach der Ausdehnung des Betriebes, ob ohne oder mit Vorbehandlung des Mülls, 20—30 *kWh* je 1 *t* Müll. Der Rest steht zu anderweitiger Verwertung zur Verfügung. Vorstehendes gilt für Betriebe von der Größenordnung einer Anlage für den Bedarf von etwa 200 000 Einwohnern an. Für kleinere Anlagen sind die Zahlen für die Erzeugung etwas kleiner und für den Eigenbedarf etwas größer. Die größten Schwierigkeiten macht es, den Dampf oder die elektrische Energie preiswert abzusetzen. Der Abnehmer wird sie meist als lästige Abfallenergie bewerten. Man wird bei Rücklieferung des Kondensats je 1 *t* Dampf kaum andere Preise als 2,75—3,25 RM. ab Müllverbrennungsanstalt oder, im Werte der Kohle ausgedrückt, kaum mehr als den Gegenwert von 0,128—0,151 *t* Kohle erzielen. Bei Verzicht auf das Kondensat kann man vielleicht mit Preisen von 3,25—3,75 RM. bzw. mit dem Gegenwert von 0,151—0,174 *t* Kohle rechnen. Die entsprechenden Preise und Gegenwerte für die abgelieferte *kWh* in Form von Drehstrom von 6000 *V* wären etwa 2,05—2,42 Rpf. bzw. 0,95—1,12 *kg* Kohle. Da, wo die Elektrizitätswerke Kommunalbetriebe sind, werden Preise bis zu 4 Rpf., bzw. Gegenwerte bis zu 1,86 *kg* Kohle je *kWh*, erzielt.

Die festen Rückstände der Müllverbrennung bestehen aus den Schlacken vom Herd des Ofens und den Flugaschen aus den Fängen des Ofens, Kessels u. s. w. Bei den Öfen mit Spaltrost fallen außerdem noch im Aschfall unter dem Rost die Aschen an, deren Menge bei den Öfen mit Düsenrost so gering ist, daß sie hier vernachlässigt werden kann. Ferner gewinnt man bei pneumatischer Absaugung der Flugaschen aus den Flugaschenfängen im Trockenschutzkessel der Absaugeanlagen den Flugstaub, der ein Teilprodukt der Flugasche ist, und schließlich beim Vorhandensein von elektrischen Rauchgasreinigungsanlagen den Gasstaub aus den Fängen dieser Anlagen.

Die Beschaffenheit und die Zusammensetzung der Rückstände hängt im besonderen bei den Pflanzenstoffmüllarten von der Geschwindigkeit ab, mit der die Verbrennung geführt wird. Durch vorsichtige Veraschung wird die Bildung unlöslicher Silicate und der Verlust an Alkalien vermindert.

Die Schlacken der Müllverbrennung können weder mit den Schlacken der Kesselfeuerungen noch mit den Hochofenschlacken verglichen werden. Von ersteren unterscheiden sie sich rein äußerlich dadurch, daß sie meist zu mehr oder weniger großen Brocken oder Kuchen zusammenbacken, von letzteren dadurch, daß sie nicht aus einem Schmelzfluß, sondern durch Zusammenkitten von mineralischen Bestandteilen zu einer porösen Masse entstanden sind, daher kein einheitliches Gemisch darstellen und auch nicht, wie die Hochofenschlacke, granulierbar sind. Die Rückstände der Stein- und Braunkohlenmüllarten unterscheiden sich außerdem von den Feuerungsrückständen der entsprechenden Brennstoffe durch ihren geringen Gehalt an Schwefel, da sie zum zweiten Male im Feuer waren. Mit hohem Luftüberschuß (im oxydierenden Feuer) erbrannte Schlacke und die Schlacken von Pflanzenstoffmüllarten haben meist eine helle Farbe und sind dann in der Regel mürber als die mit geringerem Luftüberschuß (reduzierendem Feuer) erbrannten Schlacken und als die Schlacken der Kohlenaschenmüllarten. Die Aschen der Spaltrostöfen unterscheiden sich kaum vom Feinmüll. Die Flugaschen, der Flugstaub und der Gasstaub sind grießige bis staubförmige und zum Teil Sublimationsprodukte der Verbrennung, die von den Rauchgasen mitgenommen werden. Ihre Farbe spielt je nach der Müllart vom dunklen Braun bis ins Weißliche.

Die Entfernung der Schlacke aus den Öfen erfolgt beim Handbetrieb mit schweren, eisernen Stangen und mit dreizinkigen Haken, bei den Öfen mit maschineller Entschlackung entweder durch Herausziehen oder Herausdrücken der Schlacke oder bei den bewegten Rosten durch Vorschub oder Abstreifen der Schlacken. Bei den ersteren wird die Schlacke in Lowrys von $^1/_3 - ^1/_2$ m^3 Inhalt weiterbefördert, bei den letzteren mit Chargierwagen, mit automatischen Aufzügen in Schlackenmulden bis zu 3 m^3 Inhalt, mit Transportbändern u. s. w. Bei den maschinellen Entschlackungseinrichtungen fällt die Schlacke in der Regel erst vom Herd in einen Schlackenrumpf, wo sie mit Luft ausgekühlt und noch möglichst ausgebrannt wird, ehe sie in die Transportgeräte gelangt. Diese bringen die Schlacke, die nunmehr als Rohschlacke bezeichnet wird, nach Annäßstellen, wo sie entweder durch einen künstlichen Sturzregen gründlich angenäßt oder durch Untertauchen in Wasser vollständig mit Wasser durchtränkt wird. Im ersten Falle bleibt der innere Kern der Schlackenbrocken meist noch glühend, es bildet sich daher um die Brocken herum eine feuchtwarme, kohlensäurehaltige Atmosphäre, die bei mehrstündigem Lagern der Schlacken in Bunkern noch einen Teil der leichtflüchtigen Sulfide zerstört und als Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Im anderen Falle glaubt man beim Lagern der Schlacke im Wasser ein Granulieren der Rohschlacke zu erreichen. Der Wasserverbrauch der Sturzregenkühlung ist etwa 1 m^3 Wasser je 1 t Schlacken.

Die Rohschlacken werden dann in Steinbrechern zerkleinert, auf Magnetseparatoren von metallischem Eisen und magnetischer Schlacke befreit, auf Siebwerken und neuerdings auch vielfach in hydraulischen Setzmaschinen und Stromgerinnen in verschiedene Korngrößen getrennt. Während die mechanische Aufbereitung noch ein mit schwer verbrennlichen Brennstoffteilen vermischtes Korn liefert, fallen bei der zusätzlichen Naßaufbereitung alle Korngrößen als ein reines Silicatkorn an und außerdem reine Schlackensande von 0—3 mm Korn. Die schwer verbrennlichen Brennstoffteile und ein feines, lettiges Schlackenmehl werden getrennt abgeschieden. Erstere werden auf Walzenmühlen mechanisch aufgeschlossen und noch einmal der Verbrennung zugeführt. Die sich in der Setzmaschine ansammelnden schweren Schiefergesteine werden von Zeit zu Zeit entfernt. Der Wasserverbrauch der Naßaufbereitung ist etwa 0,5—1 m^3 Wasser je 1 t Schlacke.

Der Rohschlackenanfall beträgt dem Gewicht nach beim Pflanzenstoffmüll 20—30%, beim Steinkohlenaschenmüll 30—40% und beim Braunkohlenaschenmüll 40—50% der verbrannten Müllmenge. In den gemäßigten Klimaten liefert daher das Sommermüll weniger Schlacke als das Wintermüll. Je heißer im übrigen die Verbrennungsluft ist, um so größer ist im besonderen beim Braunkohlenaschenmüll das Ausbringen an Schlacken. Durch das Annässen der Schlacke nimmt ihre Menge dem Gewicht nach um etwa 10—15% zu. Das Raumgewicht der feuchten Rohschlacke beträgt etwa 800—900 *kg* je 1 m^3 und das der feuchten Siebschlacken 900—1000 *kg* je 1 m^3. Da in den gemäßigten Klimaten die Schlacke meist nur im Sommerhalbjahr einen guten Absatz findet, so benötigt man hier für die Lagerung und den Transport der Schlacken große Lagerplätze und Transporteinrichtungen.

Bei einem Gehalt des Mülls an Alteisen von etwa 2% wird aus der Rohschlacke noch etwa 0,7% Alteisen und 0,5% magnetische Schlacke, bezogen auf die verbrannte Müllmenge, abgeschieden. Der Rest an Alteisen ist also verzundert und verkohlt und in die Schlacke übergegangen.

Die Flugaschen werden aus den Fängen der Öfen und Kessel durch Abzugstrichter entweder in Lowrys oder in Wasserspülanlagen abgelassen oder pneumatisch abgesaugt.

Die erstgenannte Entnahmemethode ist nur anwendbar, wenn die täglich anfallende Flugaschenmenge gering ist, da bei größeren Mengen der Betrieb und die Umgebung durch den Transport und die Lagerung der stark staubenden Flugaschen sehr leiden. Ein Anfeuchten der heißen Flugaschen bei der Entnahme gelingt nur, wenn sie in Mischschnecken erfolgt, im anderen Falle vermehrt sie nur die Staubplage. Die zweite Methode leidet unter den Übelständen, daß man größere Flächen für Absitzbecken zum Abscheiden des Schlammes aus dem Spülwasser benötigt, daß das Spülwasser die löslichen Salze der Flugasche mitnimmt und daher meist nicht so ohne weiteres in öffentliche Flußläufe abgelassen werden darf, und daß bei größerem Kalkgehalt der Flugaschen die Spülleitungen in wenigen Jahren verkalken. Beliebter ist daher die allerdings in der Anlage und durch ihren verhältnismäßig großen Kraftbedarf und Verschleiß auch im Betrieb kostspieligere pneumatische Entaschungsmethode. Die Flugasche wird unter einem Vakuum von 30—40 *cm* Quecksilber mit Vakuumpumpen durch verhältnismäßig enge Rohrleitungen nach einem Sammelkessel gesaugt. Zum Schutz der Pumpe gegen Verstauben ist dieser ein Trocken- und ein Naßschutzkessel vorgeschaltet. Im ersteren sammelt sich der Flugstaub an. Die Flugaschen kommen meist mit einer Temperatur von 600—700° im Sammelkessel an. Die Flugasche wird mit Anfeuchte-, Misch- und Förderschnecken unter Zuführung von etwa 0,20—0,25 m^3 Wasser je 1 *t* Flugasche aus dem Sammelkessel ausgetragen und angefeuchtet auf Lager gebracht. Trotz der hohen Temperatur geht das Annässen ohne Staub- und merkwürdigerweise auch ohne Wrasenbildung vor sich. Der Erfolg der Annässung ist ein vollständiger.

Der Anfall an trockener Flugasche beträgt im Jahresdurchschnitt für die Pflanzenstoff- und Steinkohlenaschenmüllarten etwa 2—5% und für die Braunkohlenaschenmüllarten etwa 8—15%, bezogen auf die verbrannte Müllmenge. Die jährlichen Schwankungen sind beim Braunkohlenaschenmüll recht beträchtlich. Bei den anderen Müllarten sind sie geringer. Man kann den Anfall beim Braunkohlenaschenmüll ganz erheblich verringern, wenn man die Temperatur der Verbrennungsluft auf etwa 300° steigert. Des weiteren ist der Größenordnung nach der Flugstaubanfall etwa 1% und der Gasstaubanfall etwa 0,75%.

Für die Verwertung der festen Rückstände kommen heute folgende Möglichkeiten in Frage:

Rohschlacke, als Material für Wegebauten, gebrochen auch in verschiedenen Korngrößen für Fußwege. Die Rohschlacke muß einen gewissen Gehalt an bindigem Feinkorn (Tonen und Mergeln) haben, das gröbere Korn soll eine gewisse Porosität und Mindestdruckfestigkeit haben. Saure Schlacken dürften den Vorzug haben, da basische Schlacken leicht zerfallen.

Siebschlacken, als Füllmaterial für Zwischendecken, Speicherböden u. s. w., als Zuschlagsstoff für Leicht- und Mauersteine, für den Unterbeton von Asphaltstraßen, für Beton und Eisenbeton, für Bitumenstraßendecken sowie als Aufbaumaterial von Oxydationskörpern zur biologischen Klärung von Abwässern. Die Siebschlacke soll hierzu eine saure Schlacke sein, sie soll möglichst frei von lettigen Beimengungen, lockerem Kalkgestein, Gips, Koks- und Kohleteilchen, metallischen Teilen, lockeren Eisenverbindungen, löslichen Salzen und organischen Bestandteilen sein, einen möglichst geringen Gehalt an Sulfaten und insbesondere Sulfiden haben und schließlich je nach dem Verwendungszweck einer bestimmten Kornzusammen-

setzung genügen und aus einem Korn von gewisser Druckfestigkeit, Porosität und möglichst regulärer Gestalt bestehen. Das Schlackenkorn eignet sich wegen seiner außergewöhnlich rauhen Oberfläche ganz besonders zu den vorgenannten Zwecken. Es verleiht den daraus hergestellten Baustoffen eine große Zähigkeit und den Oxydationskörpern eine große Oberfläche. Die Ansichten über den zulässigen Schwefelgehalt gehen in der Literatur noch weit auseinander. Es dürften jedoch Schlacken, deren SO_3-Gehalt 2% und deren Sulfidschwefelgehalt, berechnet als S, 0,5% nicht übersteigt, noch keine Betonschädlinge sein. Der Schwefelwasserstoff der Porengase ist bei Verwendung der Schlacken als Baustoff für menschliche Wohnräume nach FRISAK als unschädlich anzusehen.

Für die Herstellung von Leichtsteinen kommt eine Schlacke von 7–9 *mm* Korngröße und als Bindemittel nur Zement oder mit anderen hydraulischen Bindemitteln verlängerter Zement in Frage. Bei einem Mischungsverhältnis von 1 : 13 dem Volumen nach, entsprechend einem Mischungsverhältnis von 1 : 8 dem Gewichte nach und bezogen auf die trockene Schlacke, wird mit Portlandzement in der Schwanzhammermaschine ein Stein erzielt, der nach 3 Tagen eine Druckfestigkeit von 25 kg/cm^2 und nach 28 Tagen eine solche von 31 kg/cm^2 hat. Der Wasserzusatz beträgt hierbei dem Volumen nach 7% für die haldenfeuchte Schlacke (20% für die trockene Schlacke). Das Einstampfmaß ist rund 33%. Der fertige Stein hat eine bläulichgraue Farbe, ist nagelbar, schalldämpfend und wärmeisolierend. Er hat trocken ein Raumgewicht von rund 1,2 *kg/l* und eine Wasseraufnahme von rund 20% und ist frostbeständig.

Der Mauerstein wird aus 80% gewaschener Schlacke von 5–8 *mm* Korngröße, 12% scharfem Sand und 8% Feinkalk, dem Gewicht nach gemessen, unter Mischen in geheizten Trommelmischern nach dem Kalksandsteinverfahren (Verfahren von SCHICHAU-KOMNIK, Königsberg) hergestellt. Er hat eine schöne und angenehm warme, graublaue Farbe, etwa 1,5 *kg/l* Raumgewicht (trocken) und 100 kg/cm^2 Druckfestigkeit und ist frostbeständig.

Der Unterbeton zeichnet sich durch Zähigkeit und einen geringen Temperaturkoeffizienten aus, so daß Dehnungsfugen erst bei Flächen von über 200 m^2 (beim Kiessandbeton von über 25 m^2) an erforderlich werden.

Für unbewehrten Beton kommen Schlacken bis zu 54 *mm* Korngröße, für bewehrten Beton solche bis zu 25 *mm* Korngröße in Frage. Beim unbewehrten Beton geht man je nach der Beanspruchung bis zu einem Mischungsverhältnis von 1 : 13, für Eisenbeton nicht über 1 : 5, der Anrostungsgefahr wegen. Der Schlackenbeton zeichnet sich im Vergleich zum Kiessandbeton durch folgende Vorzüge aus: geringes Gewicht (2,0 *kg/l* gegen 2,4 *kg/l*), geringe Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen, warme Unterlage bei Fußböden, große Schallsicherheit und ausgesprochen zähes Gefüge.

Zur Herstellung von Bitumenstraßendecken verwendet man in Holland (Amsterdam) ein gut ausgesiebtes Müllschlackenkorn von 0–3 *mm* als Zuschlagsstoff. Der sehr bewegliche Untergrund wird vor dem Aufbringen der etwa 2 *cm* starken Decke durch eine Packlage von 10–12 *cm* Stärke aus Grobkorn und eine Zwischenlage aus Mittelkorn, das mit Bitumen getränkt wird, befestigt. Die Decke soll ebenso rauh wie eine Decke aus Hochofenschlacke, aber nicht so abnutzbar wie diese sein und nicht so glatt werden wie eine Decke aus Basaltsplitt als Zuschlagsstoff.

Für Oxydationskörper kommt die Schlacke in allen Korngrößen bis zur Kindskopfgröße, jedoch sorgfältig nach Korngrößen getrennt, zur Verwendung. Müllschlackenkörper sollen wirksamer sein als Körper aus anderen Stoffen.

Eine grundsätzliche und restlose Verwertung der Flugaschen, des Flug- und des Gasstaubes hat sich bis heute noch nicht finden lassen. Kleine Mengen kamen und kommen heute noch als wärmeisolierende Masse für Geldschränke, Fußböden u. s. w. in Gebrauch. Die Verwendung der Flugasche als schalldämpfenden und wärmeisolierenden Schüttstoffes für Zwischendecken, z. B. auf Müllschlackenbetondecken in Wohnhäusern, kommt neuerdings in Aufnahme.

Als Bodenverbesserungsmittel für den Gemüsebau, indem die Flugasche entweder dem Kompost zugegeben oder unmittelbar angewandt wird, sowie für die Bekämpfung der Kohlhernie. Der jährliche Bedarf kann auf 100–200 m^3 Flugasche je 100 000 Einwohner geschätzt werden.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung eines gesinterten Korns in Sinteröfen, das sich dann als Zuschlagsstoff für die gleichen Zwecke wie die Siebschlacke verwenden läßt.

Und schließlich noch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schmelzbasaltsteinen durch Schmelzen der Flugaschen und Tempern der in Formen gegossenen Schlacke.

Der Flugstaub dient als Ersatz für Fango zu Packungen und Schlammbädern für die Heilbehandlung der Gicht und der Furunkulose. Der Flugstaub soll hierzu ein fast unfühlbar feines Korn und ein großes Wasseraufnahmevermögen

haben, in Wasser eingerührt möglichst lange suspendiert bleiben, ein schlechter Wärmeleiter sein und gewisse Mengen leicht flüchtiger Sulfide enthalten. Braunkohlenaschenmüll produzierende Städte können erfahrungsgemäß nahezu den gesamten Anfall an Flugstaub in ihren eigenen Krankenanstalten unterbringen.

Der Gasstaub ist ein erst in den letzten Jahren bekannt gewordenes Erzeugnis der Müllverbrennung. DENNSTEDT und HASSLER (*Chem.-Ztg.* **1907**, 43) schätzen z. B. die in Hamburg durch die Müllverbrennungsanstalten, die z. Z. noch nicht mit elektrischen Gasreinigungen ausgerüstet sind in die Luft gejagten Mengen an Ammonsulfat auf rund 400 *t* im Jahr.

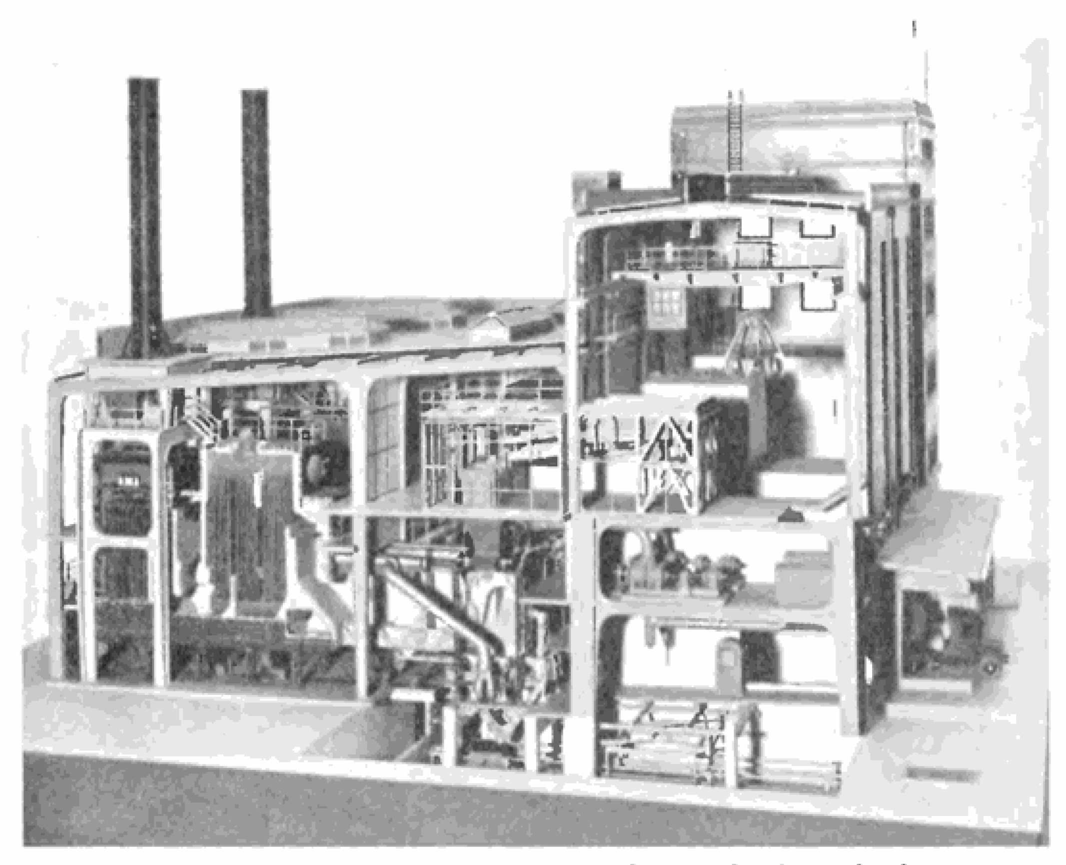


Abb. 308. Müllverbrennungsanlage Hamburg-Borsigstraße, Hauptgebäude.

Viel Hoffnung wurde auch auf das von SCHONHOFER ausgearbeitete „Weckverfahren" gesetzt, mit dessen Hilfe es möglich ist, aus Flugasche ohne irgend ein Bindemittel einen überraschend druckfesten Stein herzustellen. Die Flugasche wird mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 15–20% in Kollergangen besonderer Bauart bis zur Schollenbildung geknetet. Die „geweckte Masse" wird alsdann in Pressen unter hohem Druck zu Steinen geformt. Diese zeigen beim Lagern teils eine Abnahme der Druckfestigkeit, teils eine Zunahme. Unter dem Einfluß der Feuchtigkeit neigen sie sehr zum Ausblühen.

Das Alteisen aus dem Müll und aus der Schlacke findet im Schrotthandel als sog. Schmelzeisen Absatz. Es soll möglichst frei von anhaftender Schlacke sein und wird je nach der Marktlage unsortiert oder getrennt als reines Eisen sowie als verzinntes und emailliertes Eisen gehandelt. Der Absatz wird des geringeren Raumgewichtes wegen durch Paketieren des Eisens erleichtert.

Für die Magnetseparatorschlacke ist eine eigentliche Verwertung noch nicht bekannt. Häufig wird sie als Packlage für stark beanspruchte Plätze auf unruhigem Untergrund benutzt, jedoch muß man dann eine feste Decke vorsehen, da andernfalls Hufverletzungen bei Pferde- und Reifenbeschädigungen bei Kraftwagenverkehr möglich sind. Des weiteren wäre eine Verwertung der Magnetseparatorschlacke im Hochofenprozeß denkbar. Als Zuschlagsstoff für Kalk- und Zementmörtel kommt diese Schlacke nicht in Frage, da sie hier als ein Mörtelschädling anzusehen und daher auch mit Sorgfalt aus der Siebschlacke auszuscheiden ist.

Unter den festen Rückständen erzielen bis heute im Handel nur die Schlacken und das Alteisen Preise, während die Flugaschen u. s. w. und die Magnetseparatorschlacke meist kostenlos abgegeben, oft sogar gegen Vergütung der Transportkosten abgefahren werden müssen.

Rohschlacke: 10–20% des örtlichen Kiessand- oder Steinschlagpreises;

Siebschlacke: nur mechanisch aufbereitet, 50–60% des örtlichen Kiessand- oder Steinschlagpreises;
Siebschlacke: mechanisch und naß aufbereitet, 80–100% des örtlichen Kiessand- oder Steinschlagpreises;
Alteisen: nicht paketiert, 20–50% des jeweiligen Kernschrottpreises.

Die Anordnung der Bauwerke einer Müllverbrennungsanstalt wird in erster Linie von den Transportfragen – Anfuhr und Speicherung des Mülls, Abfuhr und Lagerung der Rückstände –, in zweiter Linie von der Frage der Abhitzeverwertung beherrscht.

Abb. 308 zeigt einen Modellschnitt durch das Hauptgebäude, das in dreischiffiger Anordnung die Müllbunker, die Öfen und die Kessel nebst allem Zubehör aufnimmt.

Die Räume des Hauptgebäudes sollen hoch und luftig sein und viel Licht erhalten. Hohe Bunkerräume mildern die Belästigungen durch aufsteigenden Staub, indem in diesen der Staub an die Entstehungsstelle zurückfällt. Luftige und helle Räume schränken Belästigungen durch Ausdünstungen und Ungeziefer ein. Der Müllagerraum der Müllverbrennungsanstalt Alter Teichweg, Hamburg, wird nachts über mit Quecksilberdampflicht beleuchtet. Wo elektrische Rauchgasreinigungsanlagen eingerichtet sind, ist die im Hochspannungs-Gleichrichterraum entstehende Ozonluft in die Müllbunkerräume zu blasen. Die Unterdrückung von Geruchs- und Staubbelästigungen sowie der Fliegenplage in den Bunkerräumen durch Bestreuen des Mülls mit Chlorkalk oder Besprengen mit Chlormagnesiumlauge empfiehlt sich nicht, da schon geringe Mengen dieser Stoffe das Müll schwer verbrennlich machen. In manchen Müllverbrennungsanstalten wird das Müll mit Teer besprengt, was jedoch, wenn größere Mengen angewandt werden, die Ofenleistung herabsetzen kann. Die inneren Einrichtungen sind so anzuordnen, daß reichlich bemessene, verschleißfeste Konstruktionen untergebracht und daß die dem Verschleiß unterliegenden Konstruktionsteile schnell und leicht ausgewechselt sowie daß Verstopfungen und Verschlackungen des Ofenschachts und der Rauchgaszüge auch während des Betriebes beseitigt werden können.

Bemerkt sei hierzu noch, daß in Städten, die der Sitz größerer Behörden u. s. w. sind, die Beschickungseinrichtungen möglichst so auszubilden sind, daß polizeilich oder gerichtlich oder aus zolltechnischen Gründen beschlagnahmte Waren und Dinge, wie Rauschgifte, alte Apothekerwaren, verdorbene Nahrungs- und Genußmittel, Zollhinterziehungswaren, nicht mehr verzollungswürdige Waren, Wertpapiere, Akten u.s.w. unter Aufsicht unmittelbar dem Feuer übergeben und vernichtet werden können.

Das eingeschossige Mannschaftsgebäude enthält die ozonbelüfteten Räume für die reine und unreine Kleidung, die durch Brausebäder, Waschgelegenheiten und Bedürfnisanlagen voneinander zu trennen sind. Die Kleider sollen nicht in Schränken, sondern mittels Kleideraufzügen an der Decke frei hängend in den Kleiderräumen untergebracht werden. Durch Deckenheizung und Deckenlüftung ist für schnelle und gründliche Trocknung der Kleider zu sorgen.

Der Platzbedarf ist für Anlagen, die im Winter die Rückstände auf Lager nehmen müssen, für ein Versorgungsgebiet von 500 000 Einwohnern bei Anlagen mit Handbetrieb etwa 25 000 m^2, bei Anlagen mit maschinellem Betrieb etwa 30 000 m^2, wovon etwa 4000 bzw. 6000 m^2 von den Baulichkeiten und der Rest von den Straßen und Plätzen in Anspruch genommen werden. Neuzeitliche Müllverbrennungsanlagen können heute ohne Bedenken an jedem Punkte einer Stadt errichtet werden, wenn dort das nötige Gelände vorhanden ist und dort die Betriebsgeräusche und der mit dem Betrieb verbundene starke Verkehr nicht stören. Die Betriebsgeräusche werden hervorgerufen durch das Ausströmen von Überschußdampf, durch den Transport des Mülls und der Rückstände und das Singen der elektrischen Maschinen. Der Überschußdampf läßt sich vermeiden, wenn eine entsprechend groß bemessene Verdampferanlage für die Aufbereitung des Kesselspeisewassers vorgesehen wird.

Unter den heutigen deutschen Wirtschaftsverhältnissen kann man schätzen, daß die Anlagekosten – ohne Einberechnung der Anlagekosten für eine Maschinenstation zur Umformung der Dampfenergie in elektrische Energie – bei Handbetrieb zwischen 30–40 RM. und bei maschinellem Betrieb zwischen 45–55 RM. je 1 *t* Müll im Jahre liegen.

Die Betriebskosten werden vom Kapitaldienst und den Löhnen beherrscht. Sie können unter der Annahme einer durchschnittlichen Verzinsung und Abschreibung von 14% und einem durchschnittlichen Lohnsatz von 10 RM. je Arbeitsschicht von 8 h bei Braunkohlenaschenmüll und Anlagen von der Größenordnung einer Anlage für 500 000 Einwohner, jedoch ohne Umformung der Dampfenergie in elektrische Energie, wie nebenstehend, beziffert werden:

Bei 310 Arbeitstagen im Jahr	Handbetrieb		Maschinenbetrieb	
	pro 1 *t* verbranntes Müll RM.	% der Gesamtausgaben	pro 1 *t* verbranntes Müll RM.	% der Gesamtausgaben
Verzinsung und Abschreibung	4,90	33,70	7,00	58,60
Gehälter (einschl. Maschinisten)	0,85	5,84	0,60	5,02
Produktive Löhne (einschließlich Handwerker)	6,60	45,40	2,50	20,91
Löhne für Urlauber und Kranke	0,92	6,32	0,36	3,01
Unterhaltung, Geräte und Material	1,04	7,15	1,06	8,87
Elektrische Energie	0,20	1,38	0,40	3,34
Dampf	0,03	0,21	0,03	0,25
Zusammen . . .	14,54	100,00	11,95	100,00
Produktive Schichten je 8h . .	0,66	88,00	0,25	89,00
Urlauber und Kranken-Sch. . .	0,09	12,00	0,03	11,00
Zusammen . . .	0,75	100,00	0,28	100,00

Hiernach bringt der maschinelle Betrieb zwar große Ersparnisse an Löhnen, die jedoch zum Teil wieder durch den höheren Kapitaldienst verlorengehen.

Die Lohnaufwendungen je 1 *t* verbranntes Müll verstehen sich für die volle Belegschaft der Anlage einschließlich aller Nebenbetriebe.

Die Haupteinnahmequelle bildet in der Regel die Abfallenergie. Sie ist verläßlicher und allgemein gültiger als die Beteiligung der festen Rückstände an den Einnahmen. Da 1 *t* Dampf zu 2,75—3,75 RM. zu bewerten ist, so wird man im günstigsten Falle bei 1,5facher Verdampfung die laufenden Betriebskosten durch die Abfallenergie decken können, eine vollständige Deckung der Gesamtbetriebskosten, also einschließlich des Kapitaldienstes, wird jedoch wohl selten zu erreichen sein.

Man sollte sich daher damit begnügen, daß man in der Müllverbrennung ein Verfahren zur Hand hat, mit dem man lästige Abfallstoffe auf ein Minimum dem Gewicht und dem Volumen nach verringern und zu einem mineralischen Stoff umwandeln kann, der weder für die Gesundheit der Bevölkerung und des mit der Beseitigung der Abfallstoffe beschäftigten Personals schädlich, noch für die Feuersicherheit der Gemeinwesen von Bedenken ist, ein Verfahren, das zudem auch davor schützt, daß verdorbene Waren, wie verdorbene Konserven, Fette u. s. w., beschmutzte Waren, wie beschmutzte Blechgeschirre, Gläser, Uhrwerke, Textilstoffe u. s. w., wieder in den Handel gelangen. Unter gehöriger Einschätzung dieser in Geldeswert nicht ausdrückbaren Imponderabilien sollte man der Verbrennung der Abfallstoffe mehr Beachtung schenken, als dies bisher geschieht.

Literatur: SILBERSCHMIDT, Müll, aus WEYLS Handbuch der Hygiene, 2. Aufl., II. Bd. 4. Abt., S. 629. — BOTE, Die städtische Verbrennungsanstalt in Kiel. 1907. — Veröffentlichung der SOC. A. BELGIQUE D'ENGRAIS ORGANIQUES ET D'ELECTRICITÉ. Brüssel-Molenbeck-St. Jean. — La Technique Sanitaire et Départmentale. Paris, November 1925. — BOHM und GROHN, Die Müllverbrennungsversuche in Berlin. S. 36 und 116, Berlin 1897. — JACOB BODLER. Die Vorbedingungen für die wirtschaftliche Verwertung des Hausmülls als Brennstoff. Zeitschrift des bayrischen Revisions-Vereins 25, Nr. 7 und 8 vom 15. und 30. April [1921]. — HILGERMANN, Müll, Kehricht und ansteckende Krankheiten. Zeitschrift für Desinfektions- und Gesundheitswesen, **19**, Heft 2 [1927]. — RÖHRECKE, Müllabfuhr und Müllbeseitigung, 1901. — CL. DÖRR, Hausmüll und Straßenkehricht, 1912. — Verhandlungen des ersten Kongresses für Städtewesen. Düsseldorf 1912, Bd. II. — VALÄR, Die Lösung der Kehrichtfrage im Kurort Davos. — L. GIRARD, Le Nettoiement de Paris 1923. — B. SPERRHACKE, Wirtschaftlichkeitsfragen bei der Ansammlung und Abfuhr des Hausmülls, 1913. — H. ERHARD, Einfluß der Betriebsorganisation und der örtlichen Verhältnisse auf die Kosten der Müllbeseitigung. 1930.— F. ANDREAS MEYER, Die städtische Verbrennungsanstalt für Abfallstoffe am Bullerdeich in Hamburg. 1901. — The Municipal Year Book. London 1928. — ETIENNE DE FODOR, Elektrizität aus Kehricht. Budapest 1911. — Müllverwertung, Industrie-Bibliothek. Bd. 26, Berlin 1928. — L. GIRARD, Service technique du Nettoiement, Science et Industrie. Paris 1927, 11e Année, Nr. 160. — MAURICE BRICARD, L'Usine de Traitement des Ordures Ménagères de la Ville de Paris, à Jssy-les-Moulineaux, Le Génie Civil, Tome XCV, Nr. 6, 10 Août 1929. — *Bamag*-MEGUIN, Die Müllbeseitigung in Zurich. Berlin 1928. — UHDE, Die Müllverbrennung nach dem Kriege. *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **1927**, Nr. 36. — PAUL WOLLENHAUPT, Müllverbrennungsanlagen. Vesuvio A. G., München 1912. — VESUVIO A. G., München. Der Kaskadenrost Patent MARTIN. München 1923. — V. DE GROOT, Verslag betreffende den Toestand en de Werking van den Gemeentelijken Reinigings-en Ontsmettingsdienst van's Gravenhage over het jaar 1926. — M. J. BRUSSE, Gemeentelijke Vervoer en Motordienst Reinigingsdienst en Ontsmettingdienst van Rotterdam. 1876—1926. — GEORGE WATSON, Power from Refuse Destruction, World Power, Vol. IX, Nr. XLIX und L, Jan. u. Febr. 1928. — B. SCHAPIRA, Über Müllverbrennungsanlagen. A. Seydel, Berlin 1916. — ROB. SCHÖNHÖFER, Kunststeinherstellung nach dem Weckverfahren. *Tonind.-Ztg.*, **1925**, Nr. 92, und 93 und **1926**, Nr. 75. — KEGEL, Die Entstehung des Braunkohlenbriketts. *Braunkohle* **1903**, Nr. 9 vom 1. Juni. — Derselbe, Über den Einfluß der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Braunkohle auf ihre Brikettierfähigkeit. *Braunkohle* **1926**, Nr. 19 vom 7. August. — PIENING. Über die Brikettierung extrahierter Braunkohle. *Braunkohle* **1923**, Nr. 29 vom 20. Oktober, und **1923**, Nr. 31 vom 3. November. — (A BIGOT, Paris) Das Verhalten von Tonen und Kaolinen beim Trocknen und Erhitzen. *Tonind.-Ztg.*, **1923**, Nr. 51 vom 17. Juni. — (A. BIGOT, Paris) Der Einfluß der Kolloide auf die Bildsamkeit keramischer Erzeugnisse. *Tonind.-Ztg.* **1923**, Nr. 100 vom 15. Dezember. — SAUERWALD, Legierungen aus pulverförmigen Grundstoffen, V. D. I., Nachrichten **1923**, Nr. 42 vom 17. Oktober. — Derselbe, Die Herstellung synthetischer Metallkörper durch Druck oder Sinterung. *Stahl u. Eisen* **1923**, Nr. 46 vom 8. November. — FRITZSCHE, Neuere Erkenntnisse bei der Brikettierung von Braunkohlen. *Braunkohle* **1930**, Heft 31, vom 2. August. — — H. BLEIBTREU, Über Technik und Wirtschaft der Vereinigten Staaten in der Nachkriegszeit. *Stahl u. Eisen* **1923**, Nr. 15 vom 12. April und Nr. 16 vom 19. April. — RIMPAU-RAPMUND-SANNEMANN-BUNDT, Die Infektionskrankheiten. 1928, S. 147, 149 und 247.

O. Uhde.

Multaflor (G. POHL, Berlin), Geludoratkapseln mit Colibakterien, bei Darmstörungen.

Dohrn.

Mutterkornalkaloide. Mutterkorn (Secale cornutum) ist das Dauermycelium des Pilzes Claviceps purpurea, der sich in Gras- und Getreideähren entwickelt und am auffälligsten als hornförmig abstehende bläulichschwarze Zapfen

an Stelle von Körnern an der Roggenähre zur Zeit ihrer Reife erscheint. Offizinell ist nur dieses auf Roggen vorkommende Mutterkorn.

Das Mutterkorn verdankt seine Bedeutung im Arzneischatze hauptsächlich seiner bisher von keinem andern Mittel erreichten langanhaltenden kontrahierenden und blutstillenden Wirkung auf die Gebärmutter; das Hauptanwendungsgebiet liegt demgemäß in der Geburtshilfe und Gynäkologie.

Die erste schriftliche Aufzeichnung über Mutterkorn findet sich im Kräuterbuch von ADAM LONICERUS (1582), wo es als Wehenmittel genannt wird. Es wurde lange Zeit hauptsächlich von den Hebammen als Volksheilmittel angewandt, war aber bei den Ärzten meist verpönt; noch 1778 wurde den Hebammen in Hannover der Gebrauch von Mutterkorn verboten. Diese Scheu vor der Droge ist begründet in ihrer Giftigkeit, ihrer wechselnden Zusammensetzung und ihrer geringen Haltbarkeit, die verbietet, ältere als einjährige Droge zu benutzen, und dazu zwingt, sie über Trockenmitteln (Ätzkalk) aufzubewahren. Mutterkornepidemien (Ergotismus) nach Genuß mutterkornhaltiger Nahrung sind bis in unser Jahrhundert aufgetreten. Seit Anfang des vorigen Jahrhunderts wurde Mutterkorn immer mehr zum wertvollen Heilmittel.

Als wirksame Bestandteile des Mutterkorns galten nach mannigfachen Irrungen bis vor einem Jahrzehnt die biogenen Amine Tyramin (p-Oxy-β-phenyläthylamin) und besonders Histamin (β-Aminoäthylglyoxalin, β-Imidazolyläthylamin, Ergamin), die von BARGER und DALE (*Journ. chem. Soc. London* **95**, 1125 [1909] und **97**, 2592 [1910]) sowie von KUTSCHER (Zentralbl. Physiol. **24**, 163 [1910]) in winzigen Mengen aus Mutterkorn isoliert bzw. durch den pharmakologischen Versuch nachgewiesen wurden. Die schon früher entdeckten hochmolekularen Alkaloide, das krystallisierte Ergotinin, $C_{35}H_{39}O_5N_5$, von TANRET (1875—1879; vgl. C. C. KELLER, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. **34**, 121 [1896]) und das amorphe Ergotoxin, $C_{35}H_{41}O_6N_5$, von BARGER und CARR (*Journ. chem. Soc. London* **91**, 337 [1907]), das identisch ist mit dem gleichzeitig von KRAFT (*Arch. Pharmaz.* **244**, 336 [1906]; **245**, 644 [1907]) zuerst dargestellten Hydroergotin, waren gelegentlich in therapeutischer Verwendung, wurden aber später als ausgesprochene Gifte aus Mutterkornpräparaten beseitigt und keinesfalls als spezifisch wirksame Substanzen der Droge angesehen. Beide Alkaloide sind zersetzlich; wahrscheinlich kommt nur Ergotoxin in der Droge vor; Ergotinin entsteht daraus bei der Aufarbeitung unter Verlust von 1 *Mol.* Wasser und kann auch wieder in Ergotoxin zurückverwandelt werden. Tyramin und Histamin sind Spaltprodukte der im Mutterkorn enthaltenen Eiweißstoffe und haben mit den spezifischen Trägern der Wirkung nichts zu tun; sie kommen in frischer Droge nicht vor.

Erst durch die Entdeckung des Ergotamins, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, durch STOLL (*D. R. P.* 357 272 [1922]) und die ausgedehnte experimentelle Untersuchung und klinische Verwendung dieses Alkaloides wurde in der Ansicht über die spezifische Substanz des Mutterkorns eine völlige Wandlung geschaffen; Ergotamin ist der Hauptträger der Wirkung. Ergotamin geht leicht in sein Stereoisomeres, das Ergotaminin, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, über, das in frischer Droge nicht vorzukommen scheint. Die beiden Alkaloidpaare Ergotoxin-Ergotinin und Ergotamin-Ergotaminin zeigen manche Ähnlichkeit, in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften aber so große Unterschiede, daß sie als verschiedene Substanzen angesprochen werden müssen; die Umwandlung des einen Paares in das andere ist nicht gelungen.

Gehaltsbestimmung des Mutterkorns (*D. A. 6*). Das gut gepulverte Mutterkorn wird mit 4% Magnesia und 40% Wasser vermischt und in einer Schüttelflasche mit Äther extrahiert. Der ätherischen Lösung werden die Alkaloide mit *HCl* von 0,25% entzogen, die Alkaloide mit $NaHCO_3$ ausgefällt, filtriert, gewaschen, in $^n/_{10}$-*HCl* gelöst und die überschüssige *HCl* mit $^n/_{10}$-*KOH* unter Verwendung von Methylorange zurücktitriert. 1 cm^3 $^n/_{10}$-*HCl* = 0,0600 *g* Alkaloide. Über die KELLERsche Reaktion auf Ergotamin s. S. 750.

Der Gehalt des Mutterkorns an Ergotamin beträgt 0,02—0,2%; Droge mit weniger als 0,05% ist minderwertig. Je nach der Herkunft, dem Jahrgange und dem Alter der Droge schwankt der Ergotamingehalt und damit die Wirksamkeit.

Mutterkornpräparate. Nach der Arzneibuchmethode sowie unter pharmakologischer Auswertung mit Ergotamin als Standardpräparat haben K. SCHÜBEL

und W. Straub (*Münch. med. Wchschr.* **76**, 2039 [1929]) Mutterkornpräparate des Handels mit dem in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnis untersucht:

Mutterkornpräparat	Ergotamingehalt nach Pharmakol. Best.	Chemischer Best. in Prozenten: gefunden	Chemischer Best. in Prozenten: berechnet
1. Clavipurin (Gehe)	+	0,018	?
2. Cornutinum Ergot (Bombelon)	0	0,002	0,05
3. Ergopan (Temmler)	0	0	2
4. Ergotin (Denzel)	0	?	?
5. Ergotin (Fromme)	0	0,003	0,25
6. Ergotin (*Merck*)	0	<0,002	0,2
7. Ergotitrin (Kahlbaum)	0	0	0,5
8. Secacornin (Roche)	0	<0,002	0,4
9. Secalysat (Bürger)	0	0,008	0,2
10. Secalan (Golaz)	0	nicht	untersucht
11. Gynergen (*Sandoz*), Ampullen	+	"	"
12. Methansulfosaures Ergotamin (*Sandoz*), Ampullen	+	"	"
13. Fluidextrakt frisch (*Merck*)	0	"	"
14. Fluidextrakt (Gehe)	+	"	"
15. Fluidextrakt aus Apotheke	0	"	"

Demnach kommt nur den aus Reinalkaloid (Ergotamin) hergestellten Mutterkornpräparaten ein wirklich für die Wirksamkeit in Betracht fallender Alkaloidgehalt zu; die übrigen sind unwirksam und wertlos oder werden es bald; selbst das Fluidextrakt des *D. A. 6* ist hinsichtlich seines Alkaloidgehaltes nicht haltbar. Zwar enthalten die als alkaloidfrei befundenen Mutterkornpräparate Histamin und verdanken ihm eine gewisse therapeutische Wirkung, jedoch nicht die spezifische langanhaltende Mutterkornwirkung; Histamin wirkt am isolierten Meerschweinchen-Uterus in ebenso großer Verdünnung wie Ergotamin. Die Histaminwirkung ist flüchtig, die Ergotaminwirkung dagegen langanhaltend. Per os ist Histamin im Gegensatz zu Ergotamin unwirksam.

Darstellung von Ergotamin aus Mutterkorn nach Stoll (*D. R. P.* 357 272 [1918]). Das Verfahren beruht auf dem neuartigen Prinzip, die Droge sauer, z. B. mit Aluminiumsulfat, abzustimmen und durch eine Vorextraktion von nicht alkaloidischen Inhaltsstoffen zu befreien. Macht man dann alkalisch, so kann man die Alkaloide in großer Reinheit extrahieren. Die amphotere Zellsubstanz hat die empfindlichen Alkaloide vor schädlicher Einwirkung saurer und alkalischer Agenzien geschützt und ihre Isolierung ermöglicht.

2 *kg* Mutterkorn werden grob gepulvert, mit einer Lösung von 200 *g* krystallisiertem Aluminiumsulfat in 300 cm^3 Wasser vermischt, fein gemahlen mit 1,5 *l* Benzol befeuchtet und in einem Perkolator mit Benzol erschöpfend vorextrahiert. Man entfernt so 35—40% vom Gewicht des Mutterkorns in Form eines öligen Produktes, bestehend aus Fett, Säuren, Phytosterinen, Farbstoffen u. s. w. Man rührt hierauf das Extraktionsgut mit 4 *l* Benzol an, leitet in die bewegte Suspension Ammoniakgas bis zu schwach alkalischer Reaktion der Zellsubstanz ein, saugt nach einer Stunde auf der Nutsche ab und wäscht mit Benzol in kleinen Anteilen nach, bis eine abgedampfte Probe des Filtrates die folgende Eisenchloridreaktion nach Keller nicht mehr zeigt:

Man schüttelt einen Teil der Benzollösung mit verdünnter Essigsäure aus, macht die Base mit Soda frei, überführt sie in wenig Essigäther und versetzt 1 cm^3 der Essigätherlösung mit 1 cm^3 Eisessig und 1 Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung. Unterschichtet man dann mit *konz.* Schwefelsäure, so bildet sich bei Gegenwart von Ergotamin an der Berührungsfläche eine kornblumenblaue Zone (Kellers Farbreaktion auf Ergotamin).

Engt man das so gewonnene Extrakt im Vakuum bei weniger als 50° auf 50—100 cm^3 ein, so scheidet sich gelbliches Ergotamin ab. Die Mutterlauge, die nur noch sehr wenig Ergotamin enthält, wird bei einem neuen Ansatz zum Anfeuchten des angesäuerten und gemahlenen Mutterkorns benutzt. Das Roh-Ergotamin wird abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen, im Vakuum getrocknet und in der mehrfachen Menge Aceton gelöst. Man filtriert von geringen Mengen unlöslicher Flocken ab und setzt der Lösung 5—10% Wasser zu, worauf sofort reichliche Krystallisation reinen Ergotamins einsetzt.

Das so krystallisierte Ergotamin enthält 20% Krystall-Lösungsmittel, u. zw. auf 1 *Mol.* Ergotamin, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, je 2 *Mol.* Aceton und Wasser. Auch die Salze krystallisieren meist mit Lösungsmitteln. Ergotamintartrat, $(C_{33}H_{35}O_5N_5)_2 \cdot C_4H_6O_6$, ist als Gynergen (*Sandoz*), auch Femergin (*Sandoz*) in Form von Tabletten, Tropfen und Ampullen im Handel; löslich in Wasser 1:500, in Alkohol 1:600.

Ergotamin ist eine sehr schwache einwertige Base, deren Salze in wässeriger Lösung sauer reagieren. Über die Konstitution ist noch so gut wie nichts bekannt. In alkoholischer Lösung lagert sich die freie Base zum schwerer löslichen und noch schwächer basischen und weniger wirksamen Ergotaminin, $C_{33}H_{35}O_5N_5$, um, das vielleicht in winzigen Mengen auch im Mutterkorn präformiert ist. Es scheint sich um eine sterische Umlagerung zu handeln, denn in 0,6%iger Chloroformlösung ist $[\alpha]_D^{20}$ für Ergotamin -155^0, für Ergotaminin $+381^0$, so daß die beiden Alkaloide diastereomer sein können. Beide Alkaloide geben die KELLERsche Farbreaktion (s. o.) und färben sich an der Luft unter Zersetzung bald gelb und braun.

In teilweisem Gegensatze zu den obigen Angaben finden S. SMITH und G. M. TIMMIS (*Journ. chem. Soc. London* **1930**, 1390), daß zwar die Alkaloidpaare Ergotoxin-Ergotinin und Ergotamin-Ergotaminin mit Sicherheit voneinander verschieden sind, daß aber nicht die Herstellungsmethode, sondern das Ausgangsmaterial für diese Verschiedenheit verantwortlich ist: Aus Roggen-Mutterkorn von Spanien, Portugal, Rußland, Polen, Skandinavien, Ungarn und Böhmen erhielten sie sowohl nach dem Verfahren von KRAFT wie nach dem von STOLL nur Ergotoxin-Ergotinin, dagegen aus Mutterkorn von Grasarten (Festuca) von Neuseeland Ergotamin (s. auch *E. P.* 286 400, WELLCOME FOUNDATION LTD. und G. M. TIMMIS).

Die mittlere therapeutische Einzeldosis des Ergotamins ist peroral 0,001 *g*, parenteral 0,00025—0,0005 *g*; es wird als wehenerregendes und blutstillendes Mittel besonders bei Nachgeburtsblutungen, Aborten, Menstruations-, klimakterischen Blutungen und ähnlichem benützt. Neuerdings wird es auch bei Störungen des vegetativen Nervensystems (Migräne, Tachykardie, innersekretorischen Störungen u. a.) angewandt.

Statistisches. Genaue Angaben über den Verbrauch an Mutterkorn und Alkaloiden daraus sind nicht erhältlich, doch dürfte der Weltjahresverbrauch an Mutterkorn zwischen 100 000 und 200 000 *kg* im Werte von 5—10 Million. M. liegen.

Literatur: G. BARGER, Ergot, its history and chemistry. Pharm. Journ Nov. **1920**, S. 470. — A. TSCHIRCH, Hundert Jahre Mutterkornforschung. Schweiz. Apoth. Ztg. **1917**, Nr. 22—26. — A. STOLL, Über Mutterkorn. *Naturwiss.* **1923**, Nr. 33/34. — Derselbe, Zum Vergleich der Mutterkornalkaloide. Vhdl. Dtsch. Pharmakol. Ges. **1928** *Herm. Emde.*

Mydrin (*Merck*), eine Mischung der salzsauren Salze von Ephedrin und Homatropin. Anwendung in 10%iger Lösung in der Augenheilkunde. *Dohrn.*

Mykologie, technische (einschließlich technische Bakteriologie), ist die Lehre von den bei gewerblichen Vorgängen eine (nützliche oder schädliche) Rolle spielenden Pilzen; Pilze im weiteren Sinne sind alle chlorophyllfreien Sporenpflanzen, im engeren Sinne nur die mycelbildenden Fadenpilze; die Systematik hat sie als echte Pilze (Mycelpilze) und Spaltpilze (Bakterien) unterschieden; zweckmäßig trennt man da als selbständige dritte Gruppe die Hefenpilze (Sproßpilze) ab, die weder Fadenpilze noch Spaltpilze sind.

A. Pflanzeneinteilung.

I. Phanerogamen (Blüten- oder Samenpflanzen).

II. Kryptogamen (Blütenlose oder Sporenpflanzen).

a) Chlorophyllfreie (meist farblos).	*b)* Chlorophyllführende (grüne Pflanzen).
Pilze (Eumyceten).	Algen.
1. Fadenpilze (Mycelpilze).	
2. Sproßpilze (Hefenpilze).	
Bakterien (Schizomyceten, Spaltpilze).	

B. Pilze nach rein morphologischen Merkmalen.

1. Spaltpilze (Bakterien, Schizomyceten)	2. Sproßpilze (Hefenpilze, Saccharomyceten, Blastomyceten)	3. Fadenpilze (Mycelpilze, Hyphomyceten)

Spalthefen (zwischen 1. und 2.) — Monilia-Arten (zwischen 2. und 3.)

Aktinomyceten (Strahlenpilze)
Fadenbakterien (Trichobakterien) (zwischen 1. und 3.)

Wirkungen dieser Mikroorganismen im Gewerbe sind — wie Alkoholgärung und Brotbereitung zeigen — so alt wie die Gewerbe selbst, die sie anwenden, doch erst im Verlauf der letzten 100 Jahre wissenschaftlich aufgeklärt. Jeder mit organischen Rohstoffen arbeitende Gewerbebetrieb hat mit ihnen zu rechnen, hinzu kommt ihre Bedeutung für Landwirtschaft und Naturhaushalt. Ein großer Teil der Wirkungen fällt unter den wenig bestimmten Begriff der „Gärungen" (Bd. V, 519), technische Nutzung und Bekämpfung von Mikroorganismen finden wir aber auch außerhalb des Gärungsgewerbes. Zusammenfassend ist die technische Mykologie nach ihrem ganzen Umfange zum ersten Male in dem von F. LAFAR herausgegebenen „Handbuch der technischen Mykologie" von zahlreichen Fachleuten bearbeitet worden.

Gemeinsam ist den 3 Organismengruppen im Gegensatz zu den grünen Pflanzen die Einstellung der Ernährung auf organische Substanz (Heterotrophie); trennend sind bestimmte morphologische Merkmale; an Übergängen fehlt es auch hier nicht ganz; für praktische Zwecke ist aber wichtig, zu wissen, daß in der Regel das mikroskopische Bild eine Unterscheidung auf den ersten Blick zuläßt.

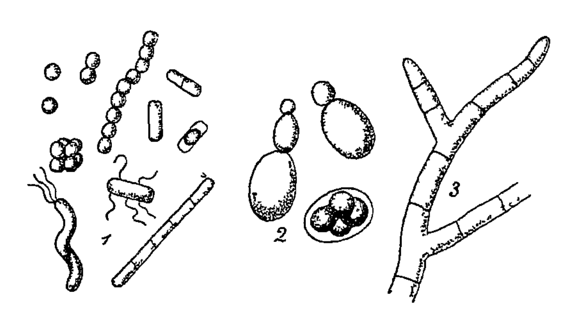


Abb. 309. Bakterien (1), Hefen (2), Fadenpilz (3) in ungefähr gleichem Größenverhältnis. (Vergr. etwa 1200/1.) (Orig.)

Prinzipiell gleicher Art sind auch die Methoden der künstlichen Züchtung und Bekämpfung; ebenso unterliegen Vorkommen und Vermehrung denselben Voraussetzungen (Wasser, Wärme, Sauerstoff, Nahrung).

Allgemeines. Die Forderung organischer Nahrung bedarf einer kleinen Einschränkung; gewisse Bakterien vermögen auch anorganische C-Verbindungen zu verarbeiten (Kohlensäure, Kohlenoxyd). Im übrigen ist fast die ganze Skala der C-Verbindungen von den einfachsten Kohlenwasserstoffen bis zu den kompliziert gebauten Eiweißstoffen der Verwertung fähig, wenngleich Zuckerarten und Eiweiß fast durchweg die günstigeren sind. Der Stickstoff wird von den meisten Pilzen besonders aus Ammoniakverbindungen und organischen Stickstoffverbindungen, weniger gut aus Nitraten assimiliert, in selteneren Fällen aber auch als elementarer N verwertet (Nitrogenbakterien). Ohne Gegenwart anorganischer Verbindungen gedeiht kein Organismus, auch hier werden die sog. Aschenbestandteile verlangt (K, Mg, P, S in Salzform); andere Elemente als diese dürfen fehlen (Ca, Na, Cl, Fe u. s. w.), selbst wo einzelne in bestimmten Fällen von Nutzen sein können. Experimentell sind diese Fragen für die größeren Pilze leichter als für Bakterien zu beantworten, sie können hier aber nur flüchtig gestreift werden. Die Rolle des P und S liegt klarer als die der übrigen Elemente. Bei nicht zusagender Acidität (p_H) ist der beste Nährstoff wertlos.

Erst die Außentemperatur entscheidet über Ausnutzung der Nahrung. Gleich den höheren Pflanzen und im Gegensatz zu den höheren Tieren sind Mikroorganismen wechselwarm („Kaltblüter"), ohne Eigenwärme; je nach der Species liegt das verlangte Temperatur-Minimum bei 0—10°, das Optimum zwischen 25 und 65° etwa, das noch erträgliche Maximum in extremen Fällen gegen 75° (thermophile Bakterien), für die meisten aber schon unter 50°. Diese „Kardinalpunkte" sind für Wachstum und Wirkung (Gärung) nicht die gleichen, ein Stoffumsatz kann also noch andauern, wenn Wachstum und Vermehrung bereits stillstehen, enzymatische Wirkungen können selbst von bereits „toten" Zellen ausgehen. Die Tötungstemperatur liegt oft nur wenige Grade über dem noch erträglichen

Maximum; gegen Absinken der Außenwärme unter das Minimum (–50 bis –100°) sind alle Mikroorganismen meist hochgradig unempfindlich.

Als zweiter Faktor für das normale Abspielen der Lebenstätigkeit gilt auch hier der Sauerstoff. Die meisten Zellen bedürfen seiner, manche dauernd (streng Aërobe, Essigbakterien z. B.), viele können ihn zeitweise entbehren (fakultativ Anaërobe; Milchsäurebakterien, Hefen), andere stört Luftzutritt direkt (streng Anaërobe, Buttersäurebakterien). Die bei direkter Verbrennung durch Atmung gewonnene Energie wird bei anaërober Lebensweise aus tiefgehenden Spaltungen des organischen Materials geliefert, das entspricht – wie das Beispiel der Alkoholgärung zeigt – einer wenig ökonomischen Nutzung desselben vom Standpunkte des Pilzes aus; der Verbrennungswert des Alkohols ist für ihn glatter Verlust, dieser selbst wertloses Produkt; für richtige Beurteilung der Alkoholgärung ist dies wichtig.

Das Licht spielt für Leben und Wachstum der Mikroorganismen keine bestimmende Rolle; es ist entbehrlich. Die Mikroorganismen entnehmen die organischen Stoffe, zu deren Erzeugung die grüne Pflanze einer Mithilfe der Sonnenenergie bedarf, direkt dem Substrat. Unbedingtes Erfordernis dagegen ist für sie, wie für alle Lebewesen, Vorhandensein von Wasser. Viele sind ausschließlich Bewohner von Flüssigkeiten; bei auf festem Substrat wachsenden Bakterien und Pilzen darf dessen Feuchtigkeitsgehalt nicht unter eine gewisse Grenze sinken (10–15%); immerhin kann dabei auch Luftfeuchtigkeit eine gewisse Rolle spielen.

Mikroorganismenentwicklung ist zwar an Gegebensein von Nahrung und Wasser gebunden, die Verbreitung ihrer Keime auf der Erdoberfläche ist trotzdem ganz allgemein; denn mit dem aufgewirbelten Staub werden die unendlich leichten trockenen Keime überall hin transportiert und sind in voll lebensfähigem Zustande regelmäßiger Bestandteil der Atmosphäre, des Wassers und Bodens; sie bedecken die Oberfläche von Pflanze, Tier und Mensch, bewohnen in größten Massen auch Mund und Darm selbst höherer Organismen und lagern im Staube auf allen beweglichen und unbeweglichen Gegenständen, bevölkern auch unsere Nahrungs- und Genußmittel in mit dem Alter oft rapid zunehmender Menge (Milch, Speisen, Obst). Innerhalb lebender pflanzlicher und tierischer Gewebe findet man sie in der Regel nur bei besonderen Erkrankungen, aber in bestimmten Fällen fehlen hierbei schädliche Wirkungen (Knöllchenbakterien in lebenden Zellen der Schmetterlingsblüter, Mycorrhiza, Leuchtbakterien, Hefen in besonderen Organen bei Insekten).

Künstliche Züchtung bestimmter Arten von Mikroorganismen ist heute in mehreren Gewerbebetrieben wichtig, die Gewinnung von Reinkulturen ist auch Voraussetzung für die wissenschaftliche Bearbeitung einer Bakterie oder einer Gärung. Trotzdem liegt die beliebte Bespöttelung der „Reinkulturen" noch nicht lange zurück, obschon eigentlich jeder wußte, daß auch der Landwirt reines Saatgetreide verlangt. Eine Reinkultur ist die Zucht einer Art oder Rasse von einer Zelle aus; für praktische Zwecke werden Reinkulturen insbesondere von Alkoholhefen, Milchsäure- und Essigbakterien in Gärungsgewerbe und Molkerei, von Stickstoffbakterien in der Landwirtschaft und von Pilzen für Stärkeverzuckerung und Säuregärungen gewonnen; sie sind mehrfach Gegenstand des Handels.

Züchtung im kleinen geschieht in Röhrchen oder Kolben der Laboratorien, in etwas größerem Maßstabe in sog. Reinzuchtapparaten, aus denen die Kultur direkt in den Betrieb gelangt. Die Art des Nährbodens oder der Nährlösung richtet sich nach der der Organismen. Erste Voraussetzung ist hier Keimfreiheit, zudem muß nachträglicher Zutritt von Luftkeimen verhindert werden; jenes wird durch Sterilisation, letzteres durch Verschluß mit Wattestopfen (Luftfilter) erreicht.

Bei allen Mikroorganismengruppen werden Reinzuchten nach den gleichen Gesichtspunkten gewonnen und behandelt. Für die meisten Fälle sind zuckerhaltige Flüssigkeiten, nach Wunsch durch Zusatz von Gelatine oder Agar in einen festen Boden umgewandelt, zur Kultur geeignet. Handelt es sich dabei nicht um besondere

physiologische Fragen (Wert der einzelnen Zucker u. a.), so verwendet man zumal für Hefen und Fadenpilze gern ungehopfte Brauereiwürze, Most, auch Abkochungen beliebiger süßer Früchte; neben Zucker enthalten sie bereits die sonstigen Nährstoffe (Stickstoff, Salze). An Stelle dieser natürlichen Gemische treten in anderen Fällen künstlich zusammengesetzte Lösungen der verschiedenen Zuckerarten unter Zusatz von etwas Pepton, Asparagin, Hefeextrakt — als *N*-Quellen — und Salzen (Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, ersetzbar durch Hefeasche u. s. w.). Daß nicht alle Mikroorganismen in solchen zuckerhaltigen Flüssigkeiten gedeihen, auch das p_H derselben eine wesentliche Rolle spielt, ist dabei nicht zu übersehen. Es kann das hier nur in den Hauptzügen angedeutet werden, Einzelheiten bieten die bakteriologischen Lehr- und Hilfsbücher.

Zur Reinkultur eines bestimmten Pilzes oder Bakteriums aus einem Gemisch von Arten gelangt man gewöhnlich durch das sog. Plattenverfahren. Eine kleine Probe des Materials wird, mit verflüssigter 10—15%iger Gelatine (Würze- oder Nährgelatine) vermischt, in eine keimfreie Doppelschale (Petrischale) ausgegossen. In und auf der erstarrten Gelatine erscheinen nach Tagen am Ort der einzelnen Keime kleine „Kolonien" der verschiedenen Arten, unter denen an Hand mikroskopischer Prüfung die gewünschten ausgesucht werden; mit feiner, zuvor abgeglühter Nadel (Impfnadel) überträgt („impft") man eine Spur in ein vorbereitetes steriles watteverschlossenes Kulturröhrchen (Zuckerlösung, Nährgelatine oder -Agar). Die erwachsende Vegetation (Strich- oder Stichkultur) dient zur weiteren Untersuchung. Reinkulturen sind nicht nur unerläßliche Grundlage jeder weiteren Arbeit, also einzige Quelle aller sicheren Kenntnis, sondern auch für die gärungsgewerbliche Praxis von Bedeutung. Garantie für ihre „Reinheit" hat man nur, wenn tatsächlich Abstammung von einer einzigen ersten Zelle auf der Gelatineschale feststeht, natürlich auch nachträgliche Infektion durch Luft oder Material ausgeschlossen war. Unter Umgehung des Gelatineverfahrens kommt man heute noch in einfacherer Weise zum Ziel („Fraktionierte Aussaat"). Tröpfchen- und Adhäsionskulturen (P. LINDNER) leisten bei der Untersuchung gute Hilfe. Sichere „Einzellkulturen" gibt das Tuscheverfahren nach BURRI.

Als Rohkultur bezeichnet man die in irgend einem Material durch besonderes Verfahren stark angereicherten Keime einer bestimmten Species. Das bekannteste Beispiel auf dem Gebiet der technischen Mikroorganismen ist die saure Getreidemaische („Hefenmaische" der Brenner), die nach 1tägigem Stehen dicker süßer Maische bei 50° aus dieser hervorgeht und praktisch eine Reinkultur des Milchsäurebacillus vorstellt. Rohkulturen von Essigbakterien erhält man durch Stehenlassen vergorener Zuckerlösungen (Wein, Bier) an freier Luft, säuernde Schimmelpilze werden durch angesäuerte Zuckerlösungen oder auf sauren Früchten eingefangen, „Heubacillen" werden in aufgekochtem und mit Watte verschlossenem Heuinfus bei 40° erhalten. Solcher Anreicherungs- (elektiver) Verfahren gibt es eine ganze Zahl, auch für pathogene Keime. Von der Rohkultur gelangt man dann, wie oben angedeutet, unschwer zu einer wirklichen Reinkultur, deren Voraussetzung völlig keimfreie Materialien und Geräte sind.

Vernichtung (Bekämpfung) der Mikroorganismen. Zwei Wege führen sicher zur Abtötung lebender Keime: Einwirkung von Hitze oder Gift; meist ist nur erstere für Betriebs- und Kulturzwecke brauchbar; für die große Praxis spielen neben ihr aber auch Gifte eine Rolle (Desinfektion, s. Bd. **III**, 562). Kochhitze tötet alle vegetativen Keime (nicht Sporen!) fast momentan, bei etwas längerer Einwirkung ($^1/_2$—1^h) leisten das auch schon Temperaturen bis 70° herunter (Pasteurisieren von Milch, gegorenen Getränken). Wohlgemerkt gilt diese Empfindlichkeit nur für feuchte Keime, nicht für eingetrocknete, die meist Temperaturen bis über 100° kürzere Zeit ertragen (trockene Wärme), vor allem auch nicht für die Dauerzustände (Sporen) der Bakterien, die minuten- bis stundenlang kochfest sind und erst im Autoklaven

bei etwa 150° momentan vernichtet werden können. Kurzes Aufkochen von Maischen des Gärungsgewerbes (noch weniger Anwärmen auf 70°) gewährleistet so natürlich keine absolute Keimfreiheit. Für Kulturzwecke im kleinen werden Nährböden bzw. Nährlösungen meist durch wiederholtes Aufkochen über freier Flamme oder im strömenden Dampf (Dampftopf) bedingt keimfrei (diskontinuierliche oder fraktionierte Sterilisation). Sicherer arbeitet der Autoklav; der Zeitersparnis stehen hier bisweilen Nachteile gegenüber (Zersetzlichkeit mancher Stoffe, umständlichere Behandlung). Metallsachen und Gläser werden durch Absengen oder im Trockenschrank bei 150° in einigen Stunden keimfrei gemacht. In einfacherer Weise erreicht man dies bei Flüssigkeiten und Gasen (Luft) auch durch Filtrieren (Hartfilter aus Asbest, Kieselgur oder Porzellan, BERKEFELD-Filter [Bd. V, 371], CHAMBERLAND- und ROUX-Filter-Kerzen, Bougies, Membran-Filter nach DE HAEN für Flüssigkeiten; Watte für Luft).

Konservierungsverfahren zielen keineswegs immer auf Abtötung der Keime. Wasserentziehung genügt zur Verhinderung von Schimmel, Gärung und Fäulnis (Hemmung der Organismentätigkeit durch Eintrocknen); dasselbe wird durch Wärmeentzug erreicht (Einfrieren, Gefrierfleisch! Eisschrank, Kellertemperatur); die vieltausendjährigen Mammutreste im gefrorenen Boden Sibiriens sind ein bekanntes Beispiel für die Harmlosigkeit von Fäulnisbakterien bei Eistemperatur. Konservierend auf Nahrungsmittel wirken ebenso zahlreiche Chemikalien (Kochsalz, Milchsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und andere Antiseptica), ebenso Einpökeln, Einsäuern, Räuchern (s. Konserven, Bd. VI, 735), meist ohne dabei die Keime selbst zu töten; erst starke Mittel (Sublimat, Formaldehyd u. a.) töten mehr oder minder schnell ab (Desinfektion). Konzentration und Einwirkungsdauer sind auch da entscheidend.

Keimzählungen (von Bakterien und Hefen) in gärenden Flüssigkeiten, in Trinkwasser und Abwasser, Milch, Erde, Luft u. a. bedienen sich fast stets des genannten „Plattenverfahrens", die Zahl der aus einer abgemessenen Probe erwachsenen Kolonien ergibt annähernd die der in ihr vorhandenen Keime; berechnet wird sie gewöhnlich auf 1 cm^2 oder 1 *g*. Dabei ist jedoch zu beachten, daß anaërobe Keime in besonderen Anaërobenapparaten (in *H*-Atmosphäre oder nach Fortnahme des Luftsauerstoffs durch Pyrogallol) festgestellt werden müssen. Die Züchtung muß sowohl bei Zimmer- wie bei Brutwärme (in Agarschalen) stattfinden; so lassen sich in pasteurisierter Milch die vorhandenen thermophilen Bakterien erst auf Agarplatten bei 63° nachweisen. Von erheblicher Bedeutung ist saure oder alkalische Reaktion der Gelatine (*pH*), ihr Aciditätsgrad überhaupt u. s. w. Endlich wachsen keineswegs alle überhaupt vorhandenen Bakterien auf Gelatine. Solche Zählungen kommen in der Praxis bei Keimgehaltsbestimmungen von Milch-, Trink- und Abwasser in Betracht.

I. Bakterien (Schizomyceten, Spaltpilze).

Man rechnet hierher die kleinsten farblosen (nicht chlorophyllgrünen), einzelligen pflanzlichen Organismen, soweit sie sich ausschließlich durch Zweiteilung („Spaltung") vermehren; eingeschlossen werden aber auch einige mehrzellige fädige Formen (Fadenbakterien), die gestaltlich zu den Fadenpilzen überleiten. Körperform ist kugelig oder zylindrisch, meist gerade, seltener schraubig gedreht (Kugelbakterien, Stäbchen- und Schraubenbakterien), Größe im groben Durchschnitt 0,5—1 μ i. Dm. oder 1×4 μ ($^1/_{1000}$ *mm*), mehrfach kleiner, doch auch darüber hinausgehend. Die meist sehr beträchtliche Schnelligkeit der fortgesetzten Zweiteilung (in 1^h 1—3 mal) kann zu der bekannten enormen Vermehrung in kürzester Zeit führen. Immerhin sind bloße Rechnungen, wie etwa 2^{72} nach 72^h übertrieben und nicht den Tatsachen entsprechend. Mikroskopisch tritt bei der geringen Größe von dem Bau der Zelle (Zellwand, Plasma, Vakuole, Einschlüsse) gewöhnlich nur wenig hervor; ein als Zellkern bezeichnetes Organ ist hier meist nicht sichtbar. Nicht wenige Arten zeigen lebhafte Eigenbewegung mit Hilfe unsichtbarer feiner fädiger Anhänge (Geißeln, Cilien), die gewöhnlich erst durch besondere Behandlung (Beizen und Färben) sichtbar werden. Ihre Zahl und Verteilung hat man für die Unterscheidung der Arten (Systematik) zu verwerten gesucht. Auch praktisch wichtig sind die Sporen (Endosporen) als besondere

einzellige Organe von hochgradiger Lebenszähigkeit gegenüber schädigenden Einflüssen (Hitze, Eintrocknen, Gifte), aber nur bei manchen Stäbchenbakterien vorhanden, stets in der Einzahl, mikroskopisch als kugelige oder ellipsoide stark lichtbrechende Körperchen hervortretend. Diese Dauerformen ertragen Kochhitze; noch nach 10jährigem Eintrocknen hat man sie entwicklungsfähig gefunden (Milzbrand). Ihr Fehlen oder Vorhandensein wird von der heutigen Bakteriologie systematisch verwertet; Stäbchen mit Sporenbildung gelten als Bacillus, solche ohne Sporen stellt man in die Gattung Bacterium; leider besteht bislang beim Gebrauch dieser Namen keine Übereinstimmung. Sporen entstehen stets rein vegetativ; sexuelle Vorgänge sind in dieser Pflanzengruppe bislang nicht sicher nachgewiesen; doch deuten neuere Forschungen auf die Existenz ultramikroskopischer Entwicklungsstadien, die auch Hartfilter passieren. Möglicherweise werden diese neuen Beobachtungen (LÖHNIS) sich auch für die technische Mykologie auswirken. Für Untersuchung und Nachweis von Bakterien, besonders in Geweben, spielt Ausfärben mit Anilinfarben (Fuchsin, Methylenblau u. a.) eine Rolle; die „GRAM-Färbung" wird zur Unterscheidung benutzt; Methoden und Technik haben sich heute zu hoher Vollkommenheit entwickelt.

Die Physiologie dieser Gruppe ist reich an bemerkenswerten Punkten. Salpeterbakterien verarbeiten anorganischen Kohlenstoff (CO_2), Nitrogenbakterien den elementaren Stickstoff, Schwefelbakterien oxydieren Schwefelwasserstoff, andere auch Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd u. a. Keine der übrigen Mikroorganismengruppen weist eine solche Vielseitigkeit der chemischen Leistungen auf. In schroffem Gegensatz dazu steht die außerordentliche Einförmigkeit der äußeren Form. Das Gebiet der Artunterscheidung wird damit zu einem der schwierigsten. Hinzu kommt eine weitgehende Veränderlichkeit der Eigenschaften, welche die Grenzen der Art nicht selten verwischt oder unbestimmt macht.

Der groben systematischen Einteilung der Bakterien liegt zunächst die Körperform zugrunde. Wuchsform, Sporenbildung, auch Art der Begeißelung geben weitere Merkmale; wir kommen so zu den Begriffen der Familie und Gattung. Die Schwierigkeit beginnt mit der wandelbaren Species, deren Besonderheit aus mancherlei physiologischen, kulturellen, tinktoriellen u. a. Merkmalen abzuleiten versucht wird.

I. Familie: Coccaceen (Kugelbakterien): Körper ± kugelig, 1 zellig.
- 1. Gattung: Micrococcus: Zellen einzeln oder in regellosen Verbänden.
- 2. „ Streptococcus: Zellen in ± langen Ketten.
- 3. „ Sarcina: Zellen regelmäßige Pakete bildend.

II. Familie: Bacteriaceen (Stäbchenbakterien): Körper kurz- oder langzylindrisch, gerade, 1 zellig.
- 1. Gattung: Bacterium: ohne Sporen.
- 2. „ Bacillus: sporenbildend.

III. Familie: Spirillaceen (Schraubenbakterien): Körper ± langgestreckt, doch schraubig gekrümmt, 1 zellig.
- 1. Gattung: Vibrio: kurz, mit 1 Geißel.
- 2. „ Spirillum: lang, mit polarem Geißelbüschel. (Die Gattung Spirochaete [pathogen] kommt hier nicht in Frage.)

IV. Familie: Trichobacteriaceen (Fadenbakterien): Körper fädig, mehrzellig.
- 1. Gattung: Beggiatoa: Fäden mit Schwefeltröpfchen.
- 2. „ Cladothrix }
- 3. „ Leptothrix } Fäden ohne Schwefeltröpfchen.

Die technisch wichtigeren Bakterien gehören überwiegend den das Gros ausmachenden Gattungen Bacterium und Bacillus an, denen man Gattungsnamen, wie Thermobacterium, Photobacterium, Lactobacillus, Azotobacter auch Nitrosokokkus, Leuconostoc, Granulobacterium, Nitrobacterium, Thiobacillus u. s. w. — also zumal nach physiologischen Merkmalen gegebene Namen — zur Seite gestellt hat. Noch weniger annehmbar sind manche den Regeln der botanischen Nomenklatur widersprechende Speciesnamen, wie z. B. „Bacillus butyricus liquefaciens immobilis"

u. dgl. Die Schwierigkeit der Unterscheidung und Namengebung soll nicht verkannt werden, aber physiologische Besonderheiten eignen sich kaum als Gattungsmerkmale. Regelung dieser Frage ist vielleicht von der zur Zeit auf der Tagesordnung stehenden Diskussion zu erwarten. Unter Clostridium versteht man spindelförmige, unter Plectridium trommelstockartig angeschwollene Stäbchenformen. Zoogloen werden durch verschleimte Zellmembranen zusammengehaltene Bakterienmassen benannt. Die Familien der Myxo- und Mycobakterien kommen hier für uns nicht in Betracht.

Unter den Stäbchenbakterien sind die anaëroben Fäulnis- und Gärungsbakterien sowie die thermophilen Arten mit einem bei 60—70° liegenden Wachstumsoptimum von besonderem Interesse.

Technische Bakterien.

1. Milchsäurebakterien. An erster Stelle unter den technisch oder praktisch wichtigen Bakterien stehen zweifellos die zahlreichen allgemein verbreiteten Arten, welche Kohlenhydrate in Milchsäure umwandeln. Sie sind Erreger der meisten spontanen Säuerungsvorgänge. Am bekanntesten sind „saure Milch" (aus der SCHEELE 1780 die Säure zuerst darstellte) und „Sauerteig" (schon im Alten Testament!); auch saures Bier dürften die alten Biertrinker bereits gekannt haben. Sauerteig neben der „Essigmutter" und dem Hefeschlamm gegorener Flüssigkeiten stellen die ältestbekannten „Fermente" dar. Von der spontan gesäuerten Milch gingen die ersten Kulturversuche dieser Bakterien aus (LISTER, HUEPPE). Fast erstaunlich ist die Leichtigkeit, mit der diese Gärung, die man früher als sog. Spaltungsgärung der Essiggärung als Oxydationsgärung gegenüberstellte, überall unter sonst zusagenden Verhältnissen auftritt. Trotzdem wird sie schon durch geringe Mengen (1—2%) ihres Produkts unterdrückt, während Alkohol- und Essiggärung bis über 10% der Gärprodukte anzusammeln gestatten. Auf dieser Bakterienfeindlichkeit der freien Milchsäure, besonders gegenüber Fäulnisbakterien, beruhen die verschiedenen Konservierungsverfahren (Einsäuerung).

Planmäßig als Reinkultur benutzt werden im Gewerbe insbesondere die Erreger der fabrikmäßigen Milchsäuregärung, der Milch- und Rahmsäuerung in der Molkerei, der Käsereifung, der Säuerung des Weißbiers und der Hefenmaische in der Brennerei; mit spontan aufkommenden Milchsäurebakterien arbeiten Sauerkrautfabrikation und die Einsäuerungsverfahren verschiedener Futtermittel (Silage). Eine Mittelstellung gewissermaßen nehmen die Milchsäurebakterien einiger Milchpräparate (s. Milch) ein (Kefir, Yoghurt, Mazun u. a.), die ohne besondere Kunstgriffe seit Jahrhunderten in gleicher Weise fortgezüchtet werden. Unerwünscht erscheinen „wilde" Milchsäurebakterien insbesondere beim Verderben zuckerhaltiger Flüssigkeiten, beim Säuern gekochter Speisen u. a.

Kokken (als Mikrokokken, Streptokokken, auch Sarcinen) und Stäbchen (Kurz- oder Langstäbchen, Lactobacillen), stets sporenlos, selten beweglich, sind hier in großer Zahl beschrieben, letztere wahllos bald als Bacterium, bald als Bacillus. Ein Teil ist wärmeliebend (Optimum 40—50°); einzelne vermögen Milchzucker nicht zu vergären (Milch wird nicht gesäuert). Man hat sie auf 4 Gruppen verteilt (LÖHNIS):

a) Darm-Milchsäurebakterien (Bacterium coli, B. acidi lactici).

b) Streptokokken (Str. lactis mit zahlreichen Varietäten) in Milch, Pflanzensäften u. a.

c) Langstäbchen (Bacillus bulgaricus, B. acidificans u. a.), in Milch und Getreidemaischen.

d) Mikrokokken und Sarcinen in Milch, Bier u. a.

Unterschieden hat man Dutzende von Arten und Varietäten, wobei Säuerungsintensität, Nebenprodukte (flüchtige Säuren), Wärmeansprüche, Gasbildung, Sauerstoffbedarf, Gelatinewüchsigkeit, auch die optische Form der gebildeten Säure (i-, d- oder l-Milchsäure), Verhalten gegen verschiedene Zucker u. a. eine Rolle spielen.

Die bekanntesten sind:

a) Bacillus acidificans[1] (Maischebacillus, Hefenmaischebacillus) (Abb. 310). Lange, schlanke, wärmeliebende Stäbchen, einzeln oder in Verbänden; ist Bacillus der sauren Getreidemaische bei 50⁰, Milchzucker nicht säuernd, nicht in Milch vorkommend. Geschichtlich von Interesse scheint, daß dieser Bacillus, obwohl längst rein empirisch in der sauren Hefenmaische verwendet, erst 1893 zuerst untersucht und wie oben benannt wurde (LAFAR 1893). 1895 bezeichnete ihn LEICHMANN als B. Delbrücki; im gleichen Jahre übertrug ihn WEHMER in die Fabrik zur Darstellung der Säure (C. H. BOEHRINGER SOHN, Nieder-Ingelheim a. Rh.); Milchsäuregärungen pflegte man früher sonst mit saurer Milch, altem Käse u. s. w. einzuleiten.



Abb. 310. Milchsäurebakterien in saurer Maische (Maischebacillus), etwa 1000/1 (nach P. LINDNER).

b) Streptococcus lacticus (St. lactis), mit zahlreichen als besondere „Arten" benannten Varietäten, regelmäßig in bei gewöhnlicher Temperatur gesäuerter Milch (Abb. 311) als zu kurzen Verbänden vereinigte kleine Kokken; neben *a* wohl die verbreitetste Milchsäurebakterie. Synonym ist St. acidi lactici, auch die früheren Bacterium Güntheri, B. lactis acidi, Bacillus lactis, B. lacticus und vielleicht Bacterium Brassicae. Ähnliche Formen bei den sog. Streptokokkenerkrankungen; auch die Streptokokken in Fäkalien (Enterokokkus) von Mensch, Rindern, Insekten zeigen damit weitgehende Übereinstimmung in den Eigenschaften und lassen sich kaum abtrennen (DEMETER 1929). Stämme mit schwächerer oder stärkerer Säuerung, mehr oder weniger flüchtige Säure (Essigsäure) bildend.

c) Bacterium acidi lactici (syn. B. lactis aerogenes), Kurzstäbchen, regelmäßig neben *b* in saurer Milch.

d) Bacillus bulgaricus, Langstäbchen, in Yoghurtmilch.

e) Bacterium coli (Bacillus coli, Colonbacillus, Coli-B.), regelmäßiges Vorkommen im menschlichen Darm, auch in säuernden Pflanzenaufgüssen (Gurkensäuerung z. B), in verunreinigtem Wasser u. s. w., eine oft genannte variable Art (beweglich!), auch pathogen auftretend; keine „echte" Milchsäurebakterie!



Abb. 311. Milchsäure-Streptokokken aus Sauerkrautbrühe, etwa 1000/1.

Zu den spontan eintretenden angewandten Milchsäuregärungen gehört die gewerbliche Herstellung von Sauerkraut (Weißkohleinsäuerung), bei der außer dem verbreiteten Streptokokkus anscheinend auch Stäbchenarten wirksam sein können. Jener gehört neben einigen anderen Bakterien (dem B. casei und B. coli) ebenfalls zu den für den Silageprozeß wichtigsten Arten. Wir finden ihn in der Gerberei bei der Gerbbrühensäuerung wieder; möglicherweise steht ihm auch der Leuconostoc der Zuckerfabriken nahe. Er scheint in verschiedenen Varietäten überdies Hauptbakterie der Rahmsäuerung und des Butteraromas (Carbinolbildung) zu sein und findet sich regelmäßig auf Weißkohlblättern, ist neben B. casei und B. coli neuerdings aber auch auf Blättern anderer Pflanzen (Bohnen, Lupinen u. a.) sehr verbreitet nachgewiesen (RUSCHMANN 1929). Bei der Krautgärung wurden neben i-Milchsäure noch Ameisen-, Essig- und Propionsäure, Äthyl- und Propylalkohol sowie Mannit festgestellt (NELSON 1927).

Im Handel sind Milchsäurebakterien insbesondere als „Säurewecker" (für Rahmsäuerung in der Molkerei, meist Streptokokkus), als diätetische Präparate

---

[1] Die Autornamen sind hier stets grundsätzlich fortgelassen.

früher auch in besonderer Aufmachung (Tabletten oder in Pulverform) unter verschiedenen Namen, insbesondere von Pariser Firmen (Lacteolin, Lacteol, Lactobacilline, Pulvi-Lacteol von DR. BOUCARD, Paris u. a.), auch solche zur Herstellung von Kefir (Kefyrogen-Tabletten) und Yoghurt (Majamin, Majapan u. a.).

Die leidige Verwirrung in der Nomenklatur der Milchsäurebakterien ist ein wachsendes Übel. Die Stäbchenformen wären, da sporenlos, korrekt sämtlich als „Bacterium" zu benennen. Unter zahlreichen Namen sind auch die mancherlei bei gewerblichen Prozessen auftretenden Milchsäurebakterien beschrieben (Futtereinsäuerung, Lohbrühensäuerung, Sauerteiggärung, Kefir, Weißbier, Käsereifung u. a.). Nach ihrem Verhalten unter verschiedenen Bedingungen wurden von WEIGMANN schon 1905 über 40 Arten und Formen aufgezählt (s. LAFAR, Literatur).

Die Bakteriologie der Rahmsäuerung und Käserei scheint sich allmählich zu einem Spezialgebiet zu entwickeln. Wohl kaum minder wichtig sind für die Landwirtschaft die Einsäuerungsverfahren (= Konservierungsverfahren) der verschiedenen Futtermittel (Treber, Rübenschnitzel und -Blätter, Gras und Heu, grüner Mais, Kartoffeln u. a.), die neuerdings wieder steigendem Interesse begegnen, hier aber als angewandte, doch keineswegs reine Milchsäuregärungen nur kurz erwähnt werden können. Es sei auf die gute Darstellung der Gemüse- und Futtereinsäuerung nebst Literaturübersicht bei ADERHOLDT (in LAFAR, Handbuch II, 310 u. f.) verwiesen. An neuen Tatsachen ist nur weniges hinzugekommen (RUSCHMANN u. a.).

Studien über Milchsäurebakterien der Milch, der Getreidemaischen, des Bieres u. a. veröffentlichte HENNEBERG 1898. Neuere Angaben findet man noch bei KRUSE, LÖHNIS, LEHMANN-NEUMANN u. a. (s. Literatur). Wir haben nach allem eine Unzahl von Varietäten oder Arten vor uns, die selbst von Spezialisten nur zum Teil übersehen werden können. Nicht weniger als 200 verschiedene Formen solcher wurden allein aus 80 Proben Sauerteigarten von KNUDSEN (1924) isoliert!

Der Chemismus der Milchsäuregärung wurde in letzter Zeit mehrfach erörtert. Ein den Zucker in Milchsäure umwandelndes kochfestes Enzym, die Methylglyoxylase, ist aus tierischem Gewebe (bislang nicht aus Bakterien) extrahiert worden (MEYERHOF 1925). Bei Annahme ihrer Entstehung über Methylglyoxal (NEUBERG) bliebe wohl noch die regelmäßige, bisweilen sehr erhebliche gleichzeitige Bildung von Essigsäure (bis 50%), auch ihre Entstehung aus Pentosen, zu beachten. Arabinose kann Milch- und Essigsäure zu fast gleichen Teilen liefern. Zweifellos handelt es sich meist um optisch inaktive Säure (Maischebacillus!). Mehrfach wurde neben ihr aber d-Milchsäure, seltener l-Milchsäure, gefunden. Flüchtige Säure (Essigsäure insbesondere) ist regelmäßiges Nebenprodukt auch bakteriologisch reiner Gärungen des B. acidificans[1]. Die Optimaltemperaturen liegen bei den einzelnen Arten der Milchsäurebakterien merklich auseinander. Der Streptokokkus der Krautgärung arbeitet im Betriebe noch bei 8—10°, Optimum um 30° herum; das Optimum des Maischbacillus liegt gegen 50°. Sauerstoff ist nicht für Gärung, aber für Wachstum der Bakterien förderlich. Von Kohlenhydraten werden neben gewöhnlichen Zuckern (Milchzucker nicht allgemein) mehrfach Pentosen vergoren. Glycerin ist für den B. acidificans sonderbarerweise nicht einmal Nährstoff.

2. *Essigsäurebakterien* wandeln bei Sauerstoffzutritt Äthylalkohol über Acetaldehyd in Essigsäure um (Essiggärung). Zu ihnen rechnet man nicht die mancherlei Bakterien, welche diese Säure anaërob aus zersetzten Kohlenhydraten als Nebenprodukt bilden (s. u.). Auch die Alkoholdehydrierung (Enzym „Dehydrase") ist bekanntlich sauerstofflos möglich; aktiviert wird der Wasserstoff, nicht der Sauerstoff

---

[1] Sog. „reine" Milchsäuregärungen dürfte es kaum geben, wie durch eine größere Reihe von Versuchen im hiesigen Laboratorium festgestellt wurde. Die Rohmilchsäure enthielt selten weniger als 2%, bisweilen aber das Mehrfache, an Essigsäure. Trotz steriler Arbeit mit Reinkulturen wichen darin die Laboratoriumsversuche nicht von den Fabrikgärungen (Nieder-Ingelheim) ab. Für den Praktiker ist diese theoretisch sicher interessante „Nebengärung" wenig erfreulich. Übrigens deckt sich das mit den Angaben von KRUIS und RAYMAN [1893].

(WIELAND). Die Wirkung dieser Bakterien wurde früher gern mit der des Platinmohrs verglichen. Verdünnter Alkohol wird von anderen Mikroorganismen bis zur Kohlensäure verbrannt. Nur bei den spezifischen Essigbakterien tritt als Zwischenprodukt Essigsäure auf; im weiteren Verlauf kann auch sie wieder verschwinden (Weiteroxydation, Überoxydation). Der Abbau geht dann bis zu den Endprodukten (CO_2 und H_2O).

Technisch wird von diesem Vorgange bei der Fabrikation von Speiseessig aus verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten (minderwertigem Wein und Bier, Spiritus) Gebrauch gemacht (s. Essiggärung, Bd. IV, 618). Unerwünscht erscheinen Vertreter dieser Gruppe beim Sauerwerden alkoholischer Getränke (Essigstich). Ihre allgemeine Verbreitung dürfte der anderer Bakterien entsprechen.

Alle Essigbakterien (Abb. 312) sind ausgesprochen aërobe, sehr kleine, stets sporenlose und meist unbewegliche Stäbchen von etwa 0,5 × 1,5 μ, in oberflächlichen zarten Häutchen gern zu langen Ketten verbunden, doch auch untergetaucht zu Trübungen der Flüssigkeit Anlaß gebend. Früher als Mikrokokkus, dann als Bacillus bezeichnet, rechnet man sie heute mit Recht zu der Gattung Bacterium. Ihre mikroskopische Unterscheidung bietet die gleichen Schwierigkeiten wie die der Kokken, Milchsäurestäbchen u. a.; Merkmale der fast gleich aussehenden Formen entnimmt man zunächst dem ungleichen Säuerungsvermögen, auch gegenüber den verschiedenen Zuckerarten; denn sie haben die weitere Fähigkeit zur Oxydation von Zuckerarten (Glucose, insbesondere zu Gluconsäure und Oxygluconsäure, BOUTROUX, BERTRAND). Die besondere Art der Hautbildung, Temperaturansprüche u. a. bieten gleichfalls Verschiedenheiten. Selbst die Färbung durch Jod wird zur Unterscheidung herangezogen. Erst durch eine neueste Arbeit (KREHAN 1930) wird hier die sehr wünschenswerte Klärung angebahnt.

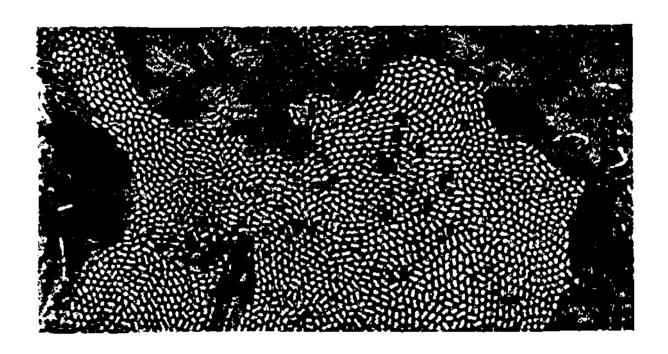


Abb. 312. Essigbakterien (neben wenig Milchsäurebakterien) von saurem Bier, etwa 500/1 (nach P. LINDNER).

Oxydiert werden auch einige Homologe des Äthylalkohols (Propylalkohol zu Propionsäure), dagegen anscheinend nicht Methyl- und Butylalkohol; doch lieferte n-Butyraldehyd Butylalkohol und n-Buttersäure (B. ascendens), i-Valeraldehyd ebenso Valeriansäure und ihren Alkohol, während Glycerinaldehyd glatt verzehrt wurde (NEUBERG 1926).

Die Säuerung selbst verläuft noch bei unter 10°. Ihr Optimum liegt meist um 30° herum. Die von der Bakterienart abhängige Säuremenge schwankt zwischen etwa 3—12%. Essigsäure wirkt gleich anderen Gärprodukten (Milchsäure, Buttersäure, Alkohol u. s. w.) auch auf den Erzeuger schädigend, setzt also dem Prozeß eine Grenze, abhängig von der ungleichen Empfindlichkeit. Der Alkohol gilt hier nicht gleichzeitig als Nährstoff (reiner Alkohol säuert nicht); es muß den Bakterien außerdem noch eine geeignete *C*-Quelle (Zusatz von etwas Zucker u. a.) geboten werden. Die Praxis unterscheidet als Gruppen Bieressig-, Weinessig-, Schnellessigbakterien u. a. Von den zahlreichen technisch ungleichwertigen, als besondere Arten betrachteten Formen seien hier nur Bacterium aceti, B. oxydans, B. Schütsenbachii, B. ascendens, B. Pasteurianum, B. Kützingianum genannt, von den schleimige Decken bildenden außerdem noch das bekannte B. xylinum, wohl die „Essigmutter" der früheren Chemiker, als Essigbildner ohne besonderen Wert, aber bekannt durch die Oxydation des Sorbits im Vogelbeersaft zu Sorbinose (BERTRAND), auch bei Berei-

tung des russischen „Teekwaß“ beteiligt und neuerdings als Weinpilz, Indischer oder Chinesischer Teepilz, auch Kombucha, durch zahlreiche Publikationen zu unverdienter Berühmtheit gelangt. Die gallertigen Häute desselben Bakteriums schließen bisweilen neben Milchsäurebakterien öfters auch Hefezellen ein, entsprechen übrigens den Zoogloen. Neben Gluconsäure entstehen durch sie aus Glucose mehrfach Essigsäure, etwas Alkohol und Milchsäure, wie das bei dem inkonstanten Gemenge der Erreger verständlich ist. Aus den gegerbten Decken dieser sog. „Wolgaqualle“(!) (früher als Pilz „Medusomyces“ beschrieben) wollte man gemäß den *D. R. P.* 256407, 256408 der Deutschen Gasglühlicht A. G. (Auergesellschaft), Berlin, künstliches Glacéleder herstellen. Essigbakterien als zartes Häutchen (Essigblume) sah wohl zuerst Kützing 1837. Nach Pasteur wurde der Prozeß wie seine Erreger dann bis in die letzte Zeit wiederholt bearbeitet (Ad. Mayer, Hoyer, Hansen, Zeidler, Rothenbach, Beijerinck, Lindner, Henneberg, Krehan u. a.).

Die schließliche Weiteroxydation der Säure ist nur ein Spezialfall. Sie teilt dieses Schicksal mit manchen anderen Zwischenprodukten des Stoffwechels, deren Ansammlung dem Unvermögen des Organismus zur schnellen Weiterverarbeitung entspringt. Sicher sind dafür irgend welche Bedingungen mitbestimmend. Ein Enzym „Acetoxydase“ wurde bislang nicht dargestellt.

3. *Propionsäurebakterien*, welche Zuckerarten aërob wie anaërob über Milchsäure (oder Calciumlactat) in bis 40% Propionsäure umwandeln (Nebenprodukte Essigsäure und CO_2, 30—38%), spielen bei der Reifung des Emmentaler Käses mit (Lochbildung). Beschrieben sind Bacterium acidi propionici und B. propionicum, mit Varietäten, als kleine unbewegliche Stäbchen (Freudenreich und Orla-Jensen 1906, Burri 1912, Whittier, Sherman und Albus 1924, Virtanen 1925). Sie seien hier nur kurz erwähnt.

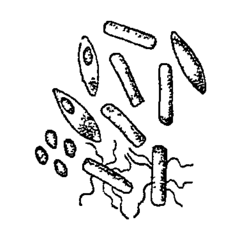


Abb. 313 Buttersäurebacillen (aus faulender Kartoffel), Geißeln, Clostridiumform mit Sporen und freie Sporen. Vergr. etwa 1000/1. (Orig.)

4. *Buttersäurebakterien* im engeren Sinne sind lediglich die aus Kohlenhydraten (auch Milchsäure oder Glycerin) — doch nicht aus Eiweiß oder Fetten — Buttersäure bildenden Arten. Ihre Bedeutung für die Praxis — von dem unerwünschten Auftreten dieser Säure insbesondere beim Einmieten und früher als Begleiter der Milchsäuregärung abgesehen — war bis vor kurzem gering (Darstellung von Gärungsbuttersäure, Bd. **II**, 705). Erst neuerdings beginnen Organismen dieser Gruppe zumal der Nebenprodukte wegen größeres Interesse zu finden. Das Gärmaterial wird hier nicht (wie bei Milchsäure- und Essiggärung) vorwiegend, sondern nur teilweise in Buttersäure umgesetzt. Der offenbar komplizierte anaërobe Prozeß liefert neben Gasen (H_2, CO_2) je nach Fall verschiedene Alkohole und auch andere Fettsäuren. Die beschriebenen technischen Verfahren gehen besonders auf die Darstellung von Buttersäure, Butylalkohol und Aceton aus. Als Nebenprodukte sind noch Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Bernsteinsäure neben Äthyl- und Amylalkohol angegeben (Verarbeitung von Stärke, auch Melasse). Die Bakterien (Abb. 313) werden als B. butyricus, B. amylobacter, B. amylozymicus, B. orthobutylicus, B. saccharobutyricus u. s. w. benannt. Zu ihnen kamen neuerdings noch Clostridium acetobutyricum, Cl. acetobutylicum, B. macerans, B. acetoethylicus u. a. (s. Bd. **II**, 705, 710). Man steht diesen Namen im ganzen etwas ratlos gegenüber; wahrscheinlich handelt es sich mehrfach um Synonyme. Gemeinsam ist ihnen Sporenbildung, meist auch Beweglichkeit, höheres Optimum und anaërobe Lebensweise. Aus der Tatsache, daß ihre Zersetzungsprodukte keineswegs immer dieselben sind, läßt sich auch kein rechter Schluß ziehen. Bei der technischen Butylalkoholdarstellung (Butylgärung, Bd. **II**, 710) aus Mais, Trebern u. a. mit Clostridium acetobutylicum z. B. entstanden neben H_2, CO_2 und ungenannten fixen Säuren zunächst fast ausschließlich Buttersäure und Essigsäure

und aus diesen im weiteren Verlauf Butylalkohol und Aceton. Bei der Acetongärung (Bd. I, 112) von Stärke, Saccharose u. a. durch B. macerans (40—45°) werden als Hauptprodukte Äthylalkohol und Aceton neben Ameisen- und Essigsäure erhalten (SCHARDINGER 1905). Wie sich nun diese verschiedenen Bakterienarten zu den früher beschriebenen stellen, muß man wohl offen lassen. Keinen Butylalkohol aus Stärke bei B. macerans fand auch neuerdings (1930) ZACHAROV, dagegen neben Aceton, Äthylalkohol, Essigsäure noch Bernsteinsäure; ein Buttersäure-B. ist er hiernach nicht. Die Bedeutung dieser neueren Verfahren dürfte in der Nutzung wertloser oder minderwertiger Roh- und Abfallstoffe liegen (Treber, Maniok, verdorbener Mais u. a.). Ihre Erreger sind gleichfalls allgemein verbreitet (auf Vegetabilien, im Boden, Mehl, Kot u. a.), doch kaum leicht auseinanderzuhalten.

Mit der Namensgebung ist es hier nicht anders wie bei den Milchsäurebakterien. Eine gute Darstellung der älteren Arbeiten über Buttersäurebakterien gab WEIGMANN 1908 (s. LAFAR, Bd. II, 109). Aufgezählt sind sie neben anderen auch von EMMERLING 1902. BREDEMANN identifizierte eine Mehrzahl früherer Arten mit Bacillus amylobacter, dem altbekannten und mit Jod Stärkereaktion gebenden Clostridium. Ob das auch der öfters genannte B. butylicus von FITZ ist, steht dahin, da dieser Untersucher noch nicht mit Reinkulturen arbeitete. Der in der Literatur gewöhnlich als Buttersäurebildner angegebene B. butyricus fällt wahrscheinlich zusammen mit B. saccharobutyricus, Clostridium butyricum, Plectridium pectinovorum (s. Röttebakterien), Granulobacter butylicum u. a. (BREDEMANN). Die Vergärung von Calciumlactat durch 2 Bakterienarten in Mischkultur — solche Kulturen scheinen mehrfach vorteilhafter — gab neuerdings die hohe Ausbeute von 90% an Buttersäure neben 8% Essigsäure, etwas Capron- und Valeriansäure neben Alkohol (SCHAPOSCHNIKOW und MANTEUFEL 1927). Früher wenigstens verlief auch die rohe technische Gärung (ohne Reinkultur) von der Stärke aus über Zucker und Calciumlactat. Auch hier sehen wir also die Entstehung von 4-, 5- und 6-Kohlenstoffverbindungen beim Zerfall der Milchsäure ($C_3H_6O_3$). Das gleiche Problem zeigt die Citronensäurebildung aus Glycerin (s Pilze). Die Bildung höherer Fettsäuren (neben Buttersäure) aus Zucker ist 1921 von C. NEUBERG näher verfolgt; dieser konnte auch zeigen, daß bei Anwesenheit von Natriumsulfit nicht Buttersäure und Butylalkohol, sondern neben Acetaldehyd Essigsäure und Äthylalkohol entstehen.

5. *Röttebakterien.* Die Rötte (oder Rotte) von Gespinstpflanzen, äußerlich ein fauliger Zerfall des weichen Rindengewebes und so zur Isolierung seiner Faserbündel führend, hat nichts mit einem „Rösten", wie der Vorgang heute sonderbarerweise meist benannt wird, zu schaffen. Das Wesentliche aller Röttevorgänge (von Stengeln, Blättern oder Früchten) ist die durch Bakterienenzyme (Pektinase) bewirkte Auflösung der hauptsächlich aus Pektinstoffen bestehenden Mittellamellen (Intercellularsubstanz) des Rindenparenchyms. Folge ist sein Auseinanderfallen und Freilegung der Bastfaserbündel. Sekundär und ohne Bedeutung für den angestrebten Zweck ist die dann unter übler Geruchsentwicklung (Buttersäure!) verlaufende Zersetzung der in Lösung gegangenen Substanzen, wohl im wesentlichen unreine Buttersäuregärung. Wichtig ist, daß dabei die Faserbündel intakt bleiben, also kein Überrötten durch Zerfall in die Elementarfasern u. s. w. stattfindet.

Beim Rötten von Flachs und Hanf (wahrscheinlich auch von Senaf, Jute u. a.) unter Wasser (Wasserrötte) sind vorzugsweise anaërobe Stäbchen vom Typ des Aceton- und Buttersäurebacillus tätig. Als Produkte der Zersetzung sind neben Gasen (H_2, CO_2) besonders Ameisen-, Butter- und Valeriansäure nachgewiesen. Zweifellos spielt eine Mehrzahl von Bakterienarten mit. Einzelne hat man selbst in Reinkultur angewandt, auch den Prozeß durch Wärme und besondere Zusätze zu beschleunigen versucht (Bd. V, 382). Besonders namhaft gemacht wurden B. amylobacter (= Clostridium butyricum), Plectridium pectinovorum, Granulobacter p., B. felsineus, B. Comesii, Pectinobacter amylophilum, B. cannabinus u. a., von denen vielleicht mehrere identisch sind. Bei der aëroben Landrötte können auch verschiedene Pilze mitbeteiligt sein (Mucor-, Rhizopus-, Aspergillus-, Cladosporium-Arten). Einzelne von diesen führen bei der Taurötte zur Verfärbung der Faser (Schwarzhanf).

Als Mikroorganismenwirkung wurde die technische Rötte von Flachs und Hanf bereits Mitte des vorigen Jahrhunderts erkannt und wiederholt bearbeitet. Die grundlegenden Arbeiten über deren Beteiligung stammen von VAN TIEGHEM, J. BEHRENS, SAMOGGIA, FRIBES, BEIJERINCK u. VAN DELDEN, STÖRMER u. a., meist gegen

Anfang dieses Jahrhunderts. Weitere Mitteilungen machten Rossi 1906, Makrinerv 1915, Carbone 1917 u. a.

Die Faserrötte ist nur ein spezieller Fall. Ganz allgemein zerfällt tote weiche Pflanzensubstanz in der Natur in dieser gleichen Weise; einer Trennung der Gewebezellen folgt hier später auch Auflösung der Zellwände (Cellulose). Resistent gegen Bakterien sind nur Holz und Kork. Hierher gehört übrigens gleichfalls die unter üblen Gerüchen (Buttersäure!) verlaufende nasse Fäule toter Kartoffelknollen, deren erstes Stadium gleichfalls ein bloßer Zerfall des Gewebes ist (Pektinlösung). Ihm folgt Lösung der Wände; die zunächst völlig intakt bleibenden Stärkekörner werden so frei. Schon vor Jahren ist versucht worden, auf diesem sehr regelmäßig verlaufenden Vorgang ein Verfahren zur Darstellung von Kartoffelstärke zu begründen (Völcker 1846). Die wirkende Bakterienflora entspricht der der Flachsrötte.

6. *Bakterien der Zuckerfabrikation* sind früher zahlreich als Schädlinge beschrieben, infolge der veränderten Arbeitsweise heute jedoch seltener geworden. Es handelte sich vorwiegend um schleimbildende und säuernde Formen, letztere vielfach mit sehr kochfesten Sporen (bis zu Stunden), im Diffuseur abnorme Gasbildung veranlassend und in sich selbst überlassenen Rübensäften Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure neben Mannit, CO_2, auch H_2 bildend. Am häufigsten ist der unter dem Namen „Froschlaich“ bekannte Streptococcus mesenterioides (Leuconostoc m.), sehr kleine Kokken in kurzen oder langen Kettenverbänden, umgeben von einer aus Dextran bestehenden farblosen Gallertkapsel. Von schleimbildenden Stäbchen, gleichfalls die Saccharose invertierend, seien nur B. gelatinosum, B. viscosum (den Rübensaft in eine zähe Masse verwandelnd) und Clostridium gelatinosum hier genannt. Semiclostridium commune bildete schleimige bis knorpelige Massen, noch in 50%iger Saccharoselösung wachsend, mit angeblich 10stündiges Kochen ertragenden Sporen und aus Lävulan (Lävulose liefernd) bestehendem Schleim, der auch hier nur in Saccharoselösungen gebildet wurde. Neben Alkohol erzeugte diese Art aus dem invertierten Zucker Ameisen-, Essig- und d-Milchsäure. Die Infektionserreger stammen in der Regel von den den Rüben ansitzenden Erdresten mit ihren zahlreichen Keimen.

Ob Schaumgärung von Füllmassen und Melassen, ebenso die Salpetergärung bakteriellen Ursprungs war, blieb strittig. Auch für die teilweise Zersetzung des Rübenrohzuckers sind Bakterien verantwortlich gemacht. In Rohrzuckerfabriken sind gleichfalls Störungen durch den Streptokokkus bekanntgeworden. An den Schleimbildungen war auch die oben schon genannte Essigbakterie (B. xylinum) beteiligt, außerdem B. levanoformans mit ebenfalls linksdrehendem Schleim (Lävan, Lävulose liefernd), kochfesten Sporen und Fettsäuren bildend. Beim überseeischen Transport des Rohzuckers beobachtete und eine gewisse Minderwertigkeit bedingende Entstehung von reduzierendem Zucker ist offenbar gleichfalls Mikroorganismenwirkung. Invertierung von Saccharose durch Enzyme findet man bei den meisten Formen.

7. *Gerbereibakterien.* Bei der Natur seines Rohstoffes — Tierhäute sind totes Eiweiß — arbeitet der Gerber nie ohne, doch sowohl gegen wie mit Bakterien. Die Gefahr beginnt bei einem Feuchtigkeitsgehalt der Haut von über 13% etwa. Fäulnisbakterien bedrohen frische wie konservierte feuchte Häute (Selbsterhitzung, käsige Gärung innerhalb nur äußerlich getrockneter Häute) sowie den Prozeß der „Weiche“, andererseits bereiten sie gewollt beim Schwitzen (Bd. V, 625) die Enthaarung vor (wohl hauptsächlich das aërobe B. vulgare), können aber wieder in älteren Äschern gefährlich werden, ebenso gelegentlich beim nachfolgenden Wässern selbst Löcher in die Häute fressen (Stäbchen und Mikrokokken, s. Eitner in Lafar, Bd. V, 24).

In den Kotbeizen für bestimmte Ledersorten, in denen bis zu 40 B.-Arten gefunden wurden, wirkt Fettsäure neben den Bakterien selbst, diese teilweise durch ihre Enzyme; die Unappetitlichkeit solcher Beizen, nicht selten auch ihre Gefährlichkeit durch Fäulniserreger, führte schon vor Jahren zum Ersatz durch Kulturen bestimmter Bakterien (Erodin, B. erodiens u. a.). In frischer Kleienbeize wirkt hautauflockernd hauptsächlich ein gasbildender, als B. furfuris bezeichneter Bacillus. Zu der späteren Milchsäuregärung der Beize können als schädliche Begleiter unter anderen wieder löcherfressende Arten kommen (B. lactis albus). Für gewisse Zwecke sind auch Beizen von Heubacilluskulturen mit Nutzen verwendet.

Bei den sehr intensiv durchgearbeiteten Gärungsvorgängen der sauren Gerbbrühen finden sich zunächst neben wirksamen Fäulnisbakterien gewöhnliche Wasser- und Luftorganismen. Die eigentlichen Gärungserreger sind neben Alkoholhefen verschiedene Essig- und Milchsäurebakterien (B. acidi lactici, Streptococcus lacticus u. a.),

in alten Brühen auch Buttersäurebildner (B. butyricus), die alle wohl hauptsächlich von den Gerbmaterialien und den Häuten stammen. Dazu kommen noch — als Nichtbakterien — Schädlinge wie Kahmhefen (Mycoderma) u. a., die auch später auf dem Leder zur Bildung dunkler Flecke Anlaß geben können. In alten Brühen werden durch sie Gerbstoff wie Säuren zersetzt. Über Bakterien in Gerbbrühen s. unter andern die Arbeiten von ANDREASCH, CHOUDARY, SCHWARZENBERG und GINDIS (1929).

Bei feuchter Lagerung lohgaren Leders in aufgeschichteten Haufen setzt unter Selbsterwärmung wiederum Bakterientätigkeit ein; die Häute erhalten einen schleimigen Griff (Schleimen). Bei mangelnder Überwachung kann der Prozeß zur völligen Zerstörung führen, wobei anscheinend auch Pilze aus den Gattungen Aspergillus, Penicillium und Mucor beteiligt sein können. Auf gesalzenen Häuten rote Flecke bildend, sind verschiedene Farbbakterien beobachtet worden (Sarcina aurantiaca, Micrococcus roseus u. a.). Stockflecke auf Leder können durch Actinomyceten veranlaßt werden, schwarze Flecke durch den Fadenpilz Asp. niger (s. unter Pilze!).

8. *Bakterienwirkungen von technischer Bedeutung in der freien Natur* können hier nur kurz gestreift werden; sie sind nicht minder wichtig.

a) Abwässerbakterien zersetzen die organischen Verunreinigungen städtischer und gewerblicher Abwässer auf Rieselwiesen, in biologischen Füllkörpern, beim Emscher Verfahren u. s. w. in künstlich beschleunigter Weise. Neben gewöhnlichen Fäulniserregern (Abbau der eiweißartigen Stoffe), Harnstoffzersetzern (Bacterium ureae u. a.) wirken nitrifizierende Arten, das entstandene Ammoniak in Nitrate umbildend. Belebter Schlamm (Faulschlamm) besteht in der Hauptsache aus solchen, durch Belüftung zu starker Vermehrung gekommenen Bakterienmassen. Zum Schluß unterliegen alle festen Stoffe in Faulräumen der anaëroben Methangärung (s. Bd. **I**, 72, Abwasser). An bakteriologischen Untersuchungen zum genaueren Studium dieser praktisch wichtigen Fragen von steigender Bedeutung liegt bislang nur wenig vor (BACH und SIERP 1924).

b) Cellulosevergärende Bakterien arbeiten im Boden anaërob vorzugsweise im Schlamm (Sumpfgas- oder Methangärung, fälschlich „Cellulosegärung"), wiederum unter Bildung von Fettsäuren (Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure), Wasserstoff, CO_2 und Methan aus den enzymatischen Abbauprodukten der Cellulose. Teilweise sind es schlanke bewegliche Sporenstäbchen (B. fermentationis cellulosae, OMELIANSKI 1901). Der Prozeß verläuft unerwünscht auch im Dünger (Speckigwerden), regelmäßig aber im Pansen der Wiederkäuer (Ausnutzung des Zellstoffs).

Besonderes, zumal technisches Interesse hat der bei höheren Temperaturgraden (40—60°) durch anaërobe Erreger anscheinend derselben Art zu außerordentlicher Lebhaftigkeit sich steigernde Vorgang, bei dem die Cellulose schon in wenigen Tagen (über Cellobiose und Glucose) abgebaut wird (H. PRINGSHEIM 1912). Mit seiner Hilfe lassen sich pflanzliche Abfallstoffe (Treber, Hopfen) technisch auf Essig- und Milchsäure verarbeiten (LANGWELL und HIND 1923). Cellulose und Xylose lieferten da bei 60—65° (angeblich noch bei 90°!) neben Fettsäuren und Äthylalkohol reichlich H_2 und CH_4. In anderen Fällen vergoren sie bei 60—70° zu Alkohol (5—25%), Buttersäure, CO_2 und H_2 oder auch zu Alkohol, Essigsäure, etwas Buttersäure, H_2 und CO_2 (VILJOEN, FRED und PETERSEN 1927). Über die aus Schlamm, Stalldünger u. s. w. stammenden Bakterien läßt sich bislang wenig Sicheres sagen; vielleicht sind es zum Teil dieselben wie bei der natürlichen Sumpfgasgärung.

Nach neueren Feststellungen sind die im Boden unter natürlichen Verhältnissen am langsamen Abbau der angehäuften Pflanzensubstanz tätigen Stäbchenbakterien nicht nur anaërobe, sondern auch aërobe, von denen bereits eine Mehrzahl beschrieben wurde (SACK 1924, DASZEWSKA 1925, WINOGRADSKI 1926, wo weitere Literatur). An der Humusbildung sind sie wohl nur insofern beteiligt, als ihre Tätigkeit gerbstoff- und ligninhaltige Substanz als Rückstand läßt. Holz

selbst greifen sie nicht an (s. Fadenpilze). Die bloße Zersetzung freier Cellulose durch Bakterien, wie sie neuerdings auch von HUTCHINSON und CLAY, WAKSMAN u. a. studiert wurde, führt noch nicht zur Huminbildung.

Da übrigens Humussubstanzen ebenfalls aus den sicher ligninfreien Torfmoosen der Hochmoore entstehen, darf man als deren Quelle auch wohl Cellulose u. s. w. gelten lassen. Ob hierbei Bakterien mitwirken, scheint indes zweifelhaft, wird aber neuerdings betont (WAKSMAN). Die Frage hat Interesse mit Rücksicht auf die Kohlenbildung. Daß die eigentliche Holzsubstanz durch Fadenpilze – und bislang nur durch diese – humifiziert werden kann, ist schon länger bekannt (s. u.); Bakterien bauen nur freie Cellulose ab. Aus der Tatsache, daß Stalldünger im Boden innerhalb eines Jahres zu 75% zersetzt wurde (BACH 1924), erhellt die Schnelligkeit des bakteriellen Abbaues (Cellulose und Hemicellulose neben stickstoffhaltigen Bestandteilen). Übrigens sind im Boden auch Fadenpilze tätig. Die Zahl der Mikroorganismen-Keime in magerem (sandigen) Boden darf man im Mittel wohl zu rund 100 000 auf 1 *g* Erde ansetzen; in gutem Boden sind es Millionen, wenige in sauren, viele in gut gekalkten und gedüngten Böden.

c) Bakterien des Stickstoffumsatzes auf der Erdoberfläche sind von besonderer Bedeutung. An dem recht komplizierten Vorgange der Fäulnis des Eiweißes toter Organismen und somit deren Beseitigung ist eine Mehrzahl aërober, besonders aber anaërober Stäbchen, meist lebhaft beweglich, mit oder ohne Sporenbildung, beteiligt (B. vulgare = Proteus vulgaris, Bacillus foetidus, B. perfringens u. a.). Der Abbau verläuft, eingeleitet durch proteolytische Enzyme, über eine Reihe von Amino- und Oxysäuren zu den Endprodukten Ammoniak, Kohlensäure, Wasser unter Bildung übelriechender Gase (Schwefelwasserstoff, Mercaptan u. s. w.), unter Umständen (Darmfäulnis) auch charakteristischer Nebenprodukte (Skatol) und führt endgültig zu einer Mineralisierung. Ammoniak liefert ebenfalls die bakterielle Zersetzung des als regelmäßiges Produkt des Eiweißzerfalls im Tierkörper in großer Menge ausgeschiedenen Harnstoffs und verwandter Körper (ammoniakalische Gärung des Harnes), einer bloßen Hydrolyse unter Wirkung der Bakterien-Urease, die aus getrockneten Bakterien verschiedener Art (Bact. vulgare) mit Wasser ausziehbar ist, als Pulver dargestellt auch zur Harnstoffbestimmung im Harn (als NH_3) vorgeschlagen wurde (Optimum 30–38°).

Alles bei diesen Vorgängen im Boden entstandene Ammoniak geht im natürlichen Kreislauf mit großer Schnelligkeit in Nitrate über (Nitrifikation), wiederum unter Wirkung von Bodenbakterien, u. zw. über die Stufe des Nitrits (Micrococcus nitrosus und andere Nitritbakterien), das von besonderen Nitratbakterien bei Basengegenwart weiter oxydiert wird (Bacterium nitrobacter). Solche Vorgänge liegen der Salpeterbildung im Boden, in Komposthaufen, den früheren Salpeterplantagen sowie der Bildung der Chilesalpeterlager zugrunde. Bemerkenswert ist dieser von Licht unabhängige, praktisch wichtige Prozeß auch vom wissenschaftlichen Standpunkte: Die Verbrennung des Ammoniaks liefert den Organismen Energie zur Reduktion der Kohlensäure, aus der sie ihre organische Substanz aufbauen können (Chemosynthese gegenüber der vom Licht abhängigen Photosynthese grüner Pflanzen). Die Prozesse der Nitritation und Nitration sollen nach neuerer Angabe auch bei Gegenwart organischer Stoffe, u. zw. gleichzeitig nebeneinander verlaufen (SACK 1924); der Kohlenstoff soll dabei ebenfalls Kohlenhydraten entnommen werden können, was bislang gerade für die Salpeterbakterien bezweifelt wird.

Unter ungünstigen Umständen kann der Salpeter des Ackerbodens durch besondere Bakterienarten wieder zerstört werden (Denitrifikation). Wichtiger aber ist die tatsächliche Feststellung der Existenz solcher Organismen, die im Boden und Wasser den elementaren Stickstoff als Quelle ihres Stickstoffsbedarfs verwenden können (Stickstoffassimilation durch Nitrogenbakterien), teils freilebend (Bacillus Pasteurianus = Clostridium P. = B. butyricus, Buttersäurebacillus und Azotobacter-

Arten), teils als sog. Knöllchenbakterien (Bact. radicicola und Varietäten), welche die gallenartigen Auswüchse der Wurzeln insbesondere von Schmetterlingsblütern (Klee, Lupine, Bohnen u. a.) bewohnen und so die Pflanzen unabhängig machen von einer Stickstoffdüngung, indes die freilebenden Bakterien im Boden zur Anreicherung mit Stickstoffverbindungen führen. Auch hier sucht man den bislang noch etwas dunklen Vorgang durch Verwendung fabrikmäßig hergestellter Reinkulturen des Bacillus (Nitragin u. a.) zu begünstigen. Von der ersten Beobachtung über die stickstoffsammelnde Wirkung von Hülsenfrüchtlern („bodenbereichernde Pflanzen") bis zur endgültigen Aufklärung war ein weiter Weg (HELLRIEGEL und WILFAHRT). Knöllchenbakterien können Stickstoff nicht ohne ihre Wirtspflanze binden (ALLISON 1930), vergären aber Zuckerarten im Reagensglase.

Daß für alle im Boden verlaufenden biochemischen Vorgänge dessen Acidität von bestimmendem Einfluß ist, braucht kaum hervorgehoben werden; sinkt das *pH* z. B. auf 2,4 (sehr saurer Moorboden), so fehlt Mikroorganismentätigkeit ganz; bei *pH* 3,5 wurden zunächst nur oxydierende Schwefelbakterien beobachtet; mit steigendem *pH* (4) begannen dann Zahl und Art der Keime allmählich anzuwachsen. Die auffällig saure Reaktion der oberen Bodenschicht war auf den hier zuerst von JENSEN aufgefundenen autotrophen und S-Verbindungen zu H_2SO_4 oxydierenden Thiobacillus thiooxydans zurückzuführen (DREWES 1928). Optimal für eine reiche Bakterienflora ist neutraler oder schwach alkalischer Boden.

d) Sonstige Wirkungen von Bakterien.

Bakterienwirkung liegt unter anderem noch bei der Schwefelwasserstoffgärung am Grunde stehender Gewässer vor (Schwarzes Meer u. a.). Das Gas entstammt hier nicht etwa der Fäulnis von Eiweißstoffen, sondern der anaëroben Reduktion von Sulfaten (durch Spirillum desulfurians u. a.), nicht zu verwechseln mit dem Verbrauch des Schwefelwasserstoffgases (Oxydation) von Mineralquellen durch aërobe Schwefelbakterien unter Abscheidung von Schwefelkörnchen bei Sauerstoffzutritt (Beggiatoa u. a.), wo als Endprodukt über H_2SO_4 schließlich wieder Sulfate erscheinen. Von einigem Interesse ist die gelegentliche Abscheidung von rotbraunem Eisenhydroxyd aus Eisenoxydulsalzen der Gewässer durch sog. Eisenbakterien, deren gallertige Scheide außerdem Mangan speichern kann (Leptothrix ochracea). Von anorganischen Stoffen wird außer Kohlensäure durch gewisse Erdbakterien Kohlenoxyd lebhaft angegriffen und zu Kohlensäure oxydiert (Bacillus oligocarbophilus). Mit Hilfe dieser im Erdboden verbreiteten Organismen kann Leuchtgas billig entgiftet werden (WEHMER 1925). Daß auch Wasserstoff von Erdbakterien („Knallgasbakterien") zu Wasser oxydiert wird, ist lange bekannt. Selbst aromatische Verbindungen, wie Phenol, Kresol, Toluol, Naphthalin, Phloroglucin, Resorcin werden von Bodenbakterien zersetzt (GRAY and THORNTEN 1928), nicht minder Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthylen, Xylol, Benzin, Paraffinöl, Paraffin, Petroleum, auch Chloroform u. a. Dabei wird natürlich immer eine weitgehende Verdünnung vorausgesetzt. Die wohl als Schleimgärung bezeichnete Bildung schleimiger Massen in Lösungen organischer Stoffe fällt jedenfalls oft mit der Zoogloenbildung zusammen. Die als Selbsterhitzung dicht gelagerter Massen feuchter Pflanzenteile bekannte Erscheinung ist bei noch lebendem Material (Blätter, keimende Samen, Getreide, Maiskeime u. a.) zunächst sicher Folge der Atmungswärme; bei totem Material scheint die Frage strittig (Hopfen, Tabak, Mehl, Heu u. a.); hier werden sowohl oxydierende Enzyme des Materials selbst wie Mikroorganismen (Gärung) zur Erklärung herangezogen. Temperatursteigerung bei gärenden Flüssigkeiten (Wein, Bier, Essig) ist aber längst bekannt, und zweifelsohne ist das Warmwerden von Hopfen (Angehen), Dünger, Sauerfutter, biologischen Füllkörpern u. a. auf Rechnung von Mikroorganismentätigkeit zu setzen, über 60—70° hinaus aber selbst durch Thermophile unmöglich. Von J. BEHRENS sind alle hierher gehörigen Fälle der früheren Literatur zusammengestellt (s. LAFAR, Handbuch, Bd. I, 605), auch Bildung von Buttersäure und Trimethylamin im Hopfen durch Bacillus lupuliperda wahrscheinlich gemacht. Doch hängt die konservierende Wirkung des hier üblichen „Schwefelns" nicht etwa mit einer nur unerheblich schädlichen Wirkung auf die Bakterien zusammen. Vielleicht ist sie Folge einer Aciditätssteigerung durch Bildung kleiner Schwefelsäuremengen. Bei der Selbsterhitzung von lagerndem Getreide wirken nach HOFFMANN [1917] Atmung des Kornes und Mikroorganismentätigkeit zusammen. HJ. JENSEN unterscheidet neuerdings [1930] 2 Gruppen von Fermentationen pflanzlicher Stoffe: 1. mikrobiotische F. feuchter Materialien (Heu, feuchter Tabak u. a.), und 2. enzymatische F. relativ trockner Pflanzenteile, hierher rechnet unter anderm die gewöhnliche Tabakfermentation.

Von praktischem Interesse ist der Fall, wo es bis zur Selbstentzündung kommt (Heustöcke, Baumwolle, Tabak u. a.), eine Erwärmung auf diese Temperatur von etwa 180° durch Bakterientätigkeit ist natürlich völlig ausgeschlossen. Auch ihre früher angenommene Mitbeteiligung an der wiederholt bearbeiteten Tabakfermentation (Anwärmung bis gegen 60°) — die Frage führte sogar zur „Edelfermentation" durch Reinkulturen von „Havanna-Bakterien" — ist zweifelhaft geworden und neuerdings wieder bestritten. Bei anderen „Fermentationen" (Tee, Kakao, Kaffee) mögen aber Mikroorganismen in Betracht kommen, so gleichfalls bei der in Gruben erfolgenden Rötte von Kakaobohnen (Temperatursteigerung

bis 45⁰), der unerwünschten Selbsterhitzung tierischer Häute bei der Lederfabrikation u. a. Dicht gelagerte Maiskeime können sich unter Bräunung und Spaltung des Fettes (freie Fettsäuren!) auf 65—68⁰ erhitzen.

Getrocknete Kulturen stärkelösender Bakterien (Enzympräparat), unter den Namen „Rapidase" und „Biolase" (Bd. **II**, 394) im Handel, dienen zur Stärkebestimmung, auch zum Entschlichten von Geweben. Schnelle Wirkung bei 80⁰, fast momentane bei 90—95⁰, u. zw. ohne Weiterabbau der Stärke. Erst bei 37⁰ entstanden Glucose und ein Trisaccharid. Anscheinend handelt es sich um die Amylase (α- und β-Amylase) von Bacillus mesentericus (H. PRINGSHEIM 1926). Vgl. auch unten Stärkeverzuckerung, S. 771. Sicherlich kann eine Mehrzahl von Bakterienarten appretierte Stoffe entschlichten (*F. P.* 531 748 [1921]). Schon 1910 war Amylasebildung für eine Reihe von Bakterien bekannt (W. KRUSE, Mikrobiologie 1910, S. 214, wo Literatur-Übersicht). Auf ihr beruht auch bei der peruanischen Chicha-Darstellung aus Mais die Umwandlung der Stärke in gärfähigen Zucker sowie deren Verflüssigung für technische Zwecke.

Kurz erwähnt sei hier noch die neuerdings stark bearbeitete Düngergärung zwecks Gewinnung hochwertigen Materials, „Edelmist" (RUSCHMAN 1927).

Pigmentbakterien (chromogene B.) haben keine technische Bedeutung; Entstehung farbiger Flecke auf Tierhäuten, Leder, frischen Kautschukfellen u. a. ist meist harmlos, ebenso leuchtendrote oder blaue Flecke auf Nahrungsmitteln. In diese Gruppe gehört der auffällige Bacillus prodigiosus (kurz als „Prodigiosus", früher als Microccus p., korrekt als Bacterium p. bezeichnet), der Hostienpilz, dessen blutrote Vegetationen auf Brot und besonders stärkehaltigen Nahrungsmitteln (auch Hostien!) als Wunderblut oder Blutwunder seit alters bekannt sind. Das epidemische Auftreten im Mittelalter führte wiederholt zu schweren Unruhen der abergläubischen Bevölkerung (Judenverfolgungen). Erst in letzter Zeit gelang die bislang vergeblich versuchte Darstellung seines Farbstoffs (WREDE und HETTCHE 1929). Auch der Erreger der sog. blauen Milch (B. cyanogenes) und der vielfach bei Wasseruntersuchungen gefundene B. fluorescens als Vertreter der fluorescierenden Bakterien mit hübschem fluoresceinartigem Pigment gehören neben den buntfarbigen Sarcinen in diese Gruppe. Das Leuchten von Fleisch, geräucherten Fischen, gekochten Kartoffeln im Dunkeln veranlassen Leuchtbakterien (photogene B.), wie B. phosphoreus u. a. Nicht harmlos dagegen ist der berüchtigte B. botulinus, saprophytisch in Würsten, Schinken u. a. ein alkaloidartiges Gift (Wurstgift) erzeugend. Fadenziehende Beschaffenheit von Milch kann durch verschiedene Kokken und Stäbchen hervorgerufen werden. Die Beteiligung von Bakterien an der Indicanspaltung bei der Indigogewinnung (Bd. **VI**, 245) ist zweifelhaft; die Fermentationsprozesse von Kakao (Bd. **VI**, 305), Kaffee (Bd. **VI**, 300), Cola, Tee und Vanille seien hier nur erwähnt. Literatur findet man bei J. BEHRENS in LAFAR, Bd. **V**, 652.

Nachgetragen sei, daß es als seltene Ausnahmen auch grüne Bakterien gibt. Ihr Farbstoff ist vom Chlorophyll verschieden, hat aber gleiche Bedeutung.

II. Hefepilze.

Hefepilze (Sproßpilze, Saccharomyceten zum Teil), gleich den Bakterien einzellige Organismen, vermehren sich jedoch nicht durch Zweiteilung, sondern durch Sprossung (Knospung). Die junge Zelle wächst als Knospe aus der alten hervor; dieser Vorgang wiederholt sich meist an verschiedenen Stellen der Mutterzelle und ebenso an der Tochterzelle. Derartige Knospenbildung findet man auch bei Fadenpilzen. Hier ist die Knospe aber nur einzelliger Entwicklungszustand, die Hefezelle dagegen ein selbständiger Pilz, der in der Regel nicht zur Fadenbildung kommt; Zwischenformen (Monilia-Arten) seien hier übergangen. Die Hefen definieren wir also als einzellige, selbständige, nur durch Sprossung sich vermehrende Pilze. Streng genommen müssen wir dann auch die von der Systematik hierher gerechneten Spalthefen (Schizosaccharomyceten) ausschließen.

Bildung innerer Sporen (Endosporen) kommt nur bei einem Teil dieser Pilze vor. Der Botaniker macht aus ihnen die Familie der Saccharomyceten; alle übrigen bleiben als „Fungi imperfecti" außerhalb des Systems. Die Befolgung dieses Grundsatzes bei den Bakterien würde deren ganzes System umwerfen; man soll die Bewertung dieses Merkmals wohl nicht übertreiben. Auch die Erregung von Alkoholgärung ist kein allgemeines Merkmal; sie findet sich außerdem gleichfalls bei Bakterien und Fadenpilzen.

Hefezellen sind meist ellipsoidisch, seltener kugelig oder langgestreckt, Durchschnittsgröße etwa 5×8 μ, somit die Durchschnittsgröße von Bakterien weit überragend, ausnahmslos unbeweglich, meist farblos. Im mikroskopischen Bilde treten gewöhnlich eine große oder mehrere kleinere Vakuolen hervor, ein Kern erst nach Färbung. Direkt wahrnehmbare stärker lichtbrechende Körnchen sind gewöhnlich Fetttropfen. Die Alkohol bildenden Hefen sind fakultativ anaërob. Die Gärung verläuft also auch bei Luftabschluß oder in *H*-Atmosphäre, Vermehrung und Wachstum sind aber an Sauerstoffgegenwart gebunden.

Die Sporen, als besondere Fortpflanzungsorgane mit derberer Wand, entstehen durchweg in der Mehrzahl (meist zu 4) in der Zelle, die damit den Charakter eines Ascus („Schlauch") erhält, der ein charakteristisches Merkmal einer großen Abteilung der Fadenpilze (Ascomyceten, Schlauchpilze) ist. Zu diesen rechnet die wissenschaftliche Mykologie auch die Hefen, u. zw. trotz fehlender Mycelbildung. Im Gegensatz zu den Bakteriensporen kommt den empfindlicheren Hefesporen keine erhebliche praktische Bedeutung zu. In der Regel muß die Sporenbildung erst durch besondere Maßnahmen (Gipsblockkultur) erzwungen werden; in Betriebshefen findet man sie selten. Zuckerarten gelten als bester Nährstoff für die meisten Hefepilze (Saccharum, Saccharose, Saccharomyceten = Zuckerpilze). In der Natur finden sie sich deshalb gern in süßen Säften (Blütennektar), aber allgemein auch auf den verschiedensten Pflanzenteilen (Trauben, Blättern, Früchten überhaupt), außerdem in Boden, Milch, Mehl, auch im Darm, in Heringslake u. s. w., selbst bisweilen pathogen oder harmlos in lebendem Gewebe des Tierkörpers (Insekten, Wirbeltiere).

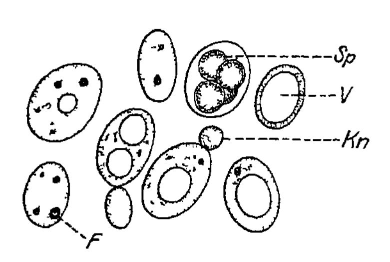


Abb. 314. Bierhefe mit Sprossung, Vakuolen, Fetttröpfchen und Sporen, etwa 1800/1 (opt. Durchschnitt) (Orig.)

Zweifellos existiert eine ganze Zahl verschiedener Arten. Ihre Unterscheidung stößt angesichts der Gleichförmigkeit auf ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Bakterien; sie verlangt meist eingehendes Studium an Hand von Reinkulturen (Gärvermögen, insbesondere auch gegenüber den verschiedenen Zuckerarten, Enzymbildung, Temperatur- und Sauerstoffeinfluß, Sporenform, Aussehen der Kolonien auf Gelatine u. a.).

Beträchtlich ist die Unempfindlichkeit gegen Wasserverlust. Monate und Jahre behalten eingetrocknete sporenlose Zellen ihre Lebensfähigkeit (Trockenhefe); auch Einfrieren vernichtet sie nicht. Die Wachstumstemperaturen liegen meistens zwischen etwa 10° und 30°, Gärtätigkeit kann jedoch noch unter- wie oberhalb stattfinden. Bei mehreren Arten sind Sexualvorgänge (Copulation) beschrieben und — wie auch die Sporen — systematisch verwertet.

Die heutige komplizierte Einteilung der vielen Dutzend beschriebener Arten kann hier auch nicht entfernt angedeutet werden; es sei da auf Lindner (in Euler-Lindner, Chemie der Hefe, 1915, S. 32 u. s. f.) verwiesen. Für die technische Mykologie sind zudem nur einzelne Gruppen von Interesse, vor allem die Gattung Saccharomyces, welche sowohl gärtüchtige, wie nicht gärungserregende Formen umfaßt, die nach dem Verhalten gegen Disaccharide (Enzyme Invertase, Lactase, Maltase!) auf mehrere Untergruppen verteilt werden können (Vuillemin):

a) Maltose und Saccharose (nicht Lactose) vergärend, die meisten technischen Hefen einschließend (Abb. 314), diese im wesentlichen den rassereichen Species Saccharomyces cerevisiae (als Bier-, Brennerei- und Preßhefen) und S. ellipsoideus (Weinhefen) zugerechnet.

b) Gruppe: Saccharose, doch nicht Maltose und Lactose, vergärend.
c) „ Maltose, doch nicht Saccharose und Lactose, vergärend.
d) „ Vergärt keins der Disaccharide (nur Glucose).
e) „ Lactose vergärend, hierher die sog. Milchhefen.

f) Gruppe: Besitzt kein Gärvermögen. Neben mehr oder weniger unbekannten, zum Teil pathogenen Hefen gehört hierher auch S. minor aus Sauerteig.

Gleich den letzten 5 Gruppen von Saccharomyces haben andere Gattungen nur untergeordnetes Interesse; dahin rechnen z. B. die sog. Apiculatushefen (früher S. apiculatus), Fruchtätherhefen (S. anomalus) u. a.

Eine zweite große Abteilung bilden dann die zahlreichen sporenlosen Hefen (zweifelhafte Saccharomyceten, Fungi imperfecti der Systematik), meist den Gattungen Torula und Mycoderma zugezählt, teilweise von Bedeutung für die Praxis (Torula-Arten in Milch und Käse, Rote Hefen, Schwarze Hefen, Kahmhefen u. a. in großer Zahl und Mannigfaltigkeit), meist mit unerheblichem, zweifelhaftem oder fehlendem Gärvermögen und in der Natur sehr verbreitet. Dahin rechnet ferner die große Zahl der im Tierkörper (Heuschrecken, Küchenschabe und anderen Insekten) vorkommenden, zum Teil krankheitserregenden Hefen (Tumorenbildung, Krebs, Blastomycosen der Mediziner), die teilweise Gärungserreger sind (Gattung Cryptococcus). Ausführliche Zusammenstellung bei VUILLEMIN, „Les levures“ und LINDNER-EULER, l. c. oben.

Technische Hefen sind fast ausschließlich die Alkoholhefen des Gärungsgewerbes (Wein, Bier, Spiritus), als Triebmittel auch eine Rolle in der Bäckerei spielend, daneben Kahmhefen, hautbildend (Kahmhaut) als Schädlinge zumal saurer und gegorener Getränke, von Gerb- und Sauerkrautbrühen. Die Praxis teilt die zahlreichen Arten der Alkoholbildner nach Vorkommen und Verwendung in die Hauptgruppen der Wein-, Bier-, Spiritus- und Preßhefen, und versucht, die einzelnen Formen wieder nach bestimmten Merkmalen zu trennen. Dabei kommt es weniger auf morphologische Unterschiede als auf die Eignung für die besonderen Zwecke an (Bierhefen als ober- und untergärige, stark und schwach vergärende u. s. w.). Ihnen können auch die Gruppen der Arrak-, Rum-, Reiswein- (Saké-) Hefen u. a. angeschlossen oder eingereiht werden. Schaumwein- und Obstweinhefen sind Weinhefen. Milchhefen vermögen Milchzucker zu spalten (Enzym Lactase), also Milch zu vergären.

Auch von Weinhefen werden Arten und Rassen in großer Zahl unterschieden (Rotwein-, Mosel- und andere Hefen), in Reinkultur gewonnen und für die Praxis in den Handel gebracht. Auf den Weintrauben findet man eine ganze Reihe von Pilzen und Bakterien, darunter natürlich auch eine Mehrzahl von Alkoholhefen, die den ausgepreßten Saft alsbald in Gärung versetzen. Aufgabe des Gärungschemikers ist es, hier die geeignetsten herauszufinden und als „Reinhefe“ (Reinzuchthefe) zu isolieren. An Stelle der früheren „wilden“ Hefen der Beerenschale tritt heute mehr die reingezüchtete „Kulturhefe“, jene bei der Mostgärung infolge ihrer numerischen Überlegenheit von Anfang an zurückdrängend, auch Schnelligkeit und Verlauf der Gärung sichernd. Vollkommener muß der Erfolg künstlicher Aussaat natürlich bei den reingezüchteten Bierhefen sein, weil sie in durch Aufkochen steril gemachten Würzen arbeiten.

Kugelhefe, Dematiumhefe und andere Schimmelpilzhefen sind keine Hefepilze, sondern einzellige Entwicklungsformen (Sproßformen) von Fadenpilzen („Pseudohefen“), s. unten.

Bemerkenswert ist das häufige Vorkommen von Alkoholhefen neben Milchsäurebakterien („Symbiose“), so in sauren Milchgetränken (Kefir, Yoghurt, Kumys u. a.), in der sog. Ingwerbierhefe und bei Säuerungsvorgängen verschiedener Art; so auch der Sauerkrautgärung, deren Fabrikbrühen neben gegen 1% Milchsäure ebensoviel Alkohol enthalten. Durch die aus Kahmhefen und Oidium lactis bestehenden Pilzdecken werden beide unerwünscht wieder langsam zerstört.

Der erste botanische Bearbeiter der Hefepilze (REES) unterschied deren 7 Arten. Heute ist ihre Zahl unübersehbar, wenigstens wenn man die zahlreichen Namen für besondere Arten gelten läßt. Angeblich neue Arten sollten, wie bei den Bakterien,

nicht nur in der Diagnose, sondern in vivo von den dafür bestehenden Instituten zwecks späteren Vergleichs aufbewahrt und fortgezüchtet werden.

Nach besonderem Verfahren getrocknete Bierhefen kommen als Trockenhefe (Dauerhefe) – Zymin, Faexalin, Florylin, Furunculin, Levurinose, Alentina, Bioxyme u. a. – in den Handel (Chem. Fabrik ZYMA, G. M. B. H., Erlangen; H. SCHRÖDER, München; *Riedel;* J. BLAES & CO., Lindau i. B. u. a.). Teils sind es noch voll gärtüchtige Hefen und wie lebende verwendbar, teils durch die Behandlung planmäßig abgetötet. Das *D. A. 6* verzeichnet neben Hefeextrakt (Extr. faecis, ist selbstverdaute Hefe, Extrakt im Vakuum eingeengt) zwei Trockenhefen (Faex medicinalis), deren eine, bei 40° getrocknete, Gärwirkung zeigen muß, die aber der bei 100° getrockneten fehlen soll. Die in großen Mengen abfallende eiweißreiche Brauereihefe wurde schon vor 40 Jahren auf fleischextraktartige Präparate zu verarbeiten versucht, war später auch als Nährhefe für menschlichen Genuß im Handel. Die Versuche der Darstellung von Futterhefe im Kriege sind wohl gescheitert. Der Selbstverdauung unterworfene Hefe (50°) mit den Eiweißspaltprodukten (Extractum faecis spiss. der ZYMA) ist wertvoller Nährstoff. Furunculin und Levurinose (medizinisches Dauerhefepräparat von J. BLAES) werden als gegen Furunculose u. a. wirksam angegeben. Eingetrocknete reine Weinheferassen kommen in kleinen billigen Packungen zur Darstellung von „Hauswein" in den Handel (Vierkahefen von SAUER). – Brauerei-Abfallhefe als Futter- und Düngemittel s. bei LAFAR, Bd. V, 1914, S. 130.

III. Mycelpilze.

Mycelpilze (Fadenpilze, Hyphenpilze, Eumycetes, echte Pilze). Der Pilzkörper bildet meist eine dicht verwebte Fadenmasse, gewöhnlich in einen der Ernährung dienenden Teil (Mycel) und besondere, der Vermehrung dienende, sehr verschiedenartig gebaute Sporenträger gegliedert, ersterer stets innerhalb des Substrats, letztere meist außerhalb sich ausbreitend. Gewöhnlich sind die reich verzweigten Fäden vielzellig. Der ganze Organismus steht auf ungleich höherer Organisationsstufe als Hefen und Bakterien. Die Artenzahl der Pilze übertrifft die der beiden anderen Gruppen um gegen das Hundertfache (etwa 20 000 Arten). Ihr Vorkommen ist stets an Vorhandensein organischer Stoffe, allerdings recht verschiedener Art, gebunden (zucker- und stärkehaltiges Material, Eiweiß, Holz, Bodenhumus). Verbreitet sind die mikroskopischen Keime (Sporen) überall; eine große Zahl der Formen lebt rein parasitisch in Pflanzen (Rost- und Brandpilze), manche auch als Krankheitserreger im Tierkörper (Mykosen erzeugend). Für die technische Mykologie besitzen nur die Gruppe der sog. Schimmelpilze sowie gewisse Holzpilze Interesse. Erstere bilden schimmelartige Überzüge, letztere sind allgemein als Schwämme bekannt. Sie gehören den großen systematischen Abteilungen der Jochpilze, Basidien- und Schlauchpilze an, benannt nach der besonderen Art der mannigfachen Fortpflanzungsorgane, die wir hier übergehen dürfen.

Übersicht der Pilze:

1. Oomyceten (Eipilze), nur Parasiten.
2. Zygomyceten (Jochpilze) mit der Familie Mucoraceen (Gattung Mucor und Rhizopus), hier allein in Betracht kommend.
3. Uredineen (Rostpilze) } ausschließlich Pflanzenparasiten.
4. Ustilagineen (Brandpilze) } ausschließlich Pflanzenparasiten.
5. Basidiomyceten (Basidienpilze), davon hierher die Familien Polyporaceen und Thelephoraceen (Gattungen Merulius, Polyporus und Coniophora).
6. Ascomyceten (Schlauchpilze), davon hier in Betracht kommend die Familie der Aspergillaceen (Gattungen Aspergillus, Penicillium, Citromyces; sind aber meist sog. „Fungi imperfecti"). Vgl. Abb. 315.

Als „Schimmelpilze“ pflegt man Vertreter der Familien der Mucoraceen und Aspergillaceen zu bezeichnen; die 5. Abteilung umfaßt hauptsächlich die großen „Schwämme“. Erstere werden wie Hefen und Bakterien künstlich in Reinkultur gezüchtet; manche von ihnen sind Bildner von hydrolysierenden Enzymen, Alkohol und organischen Säuren und haben technische Bedeutung.

Technische Pilze.

1. *Stärkeverzuckerer* finden seit alters im Gärungsgewerbe Ostasiens zur Lösung stärkehaltiger Rohstoffe (Reis) zwecks Vergärung auf Alkohol Verwendung. Offenbar ging man von reinen Erfahrungstatsachen aus, ohne zu wissen, was ein Pilz ist. Mit Alkohol-, Essig- und Milchsäuregärung war es früher in Europa ja auch nicht anders. In Betracht kommen besonders Reisschimmel (Aspergillus Oryzae), Mucor Rouxii und einige Rhizopus-Arten, früher als „Amylomyces“ benannt.

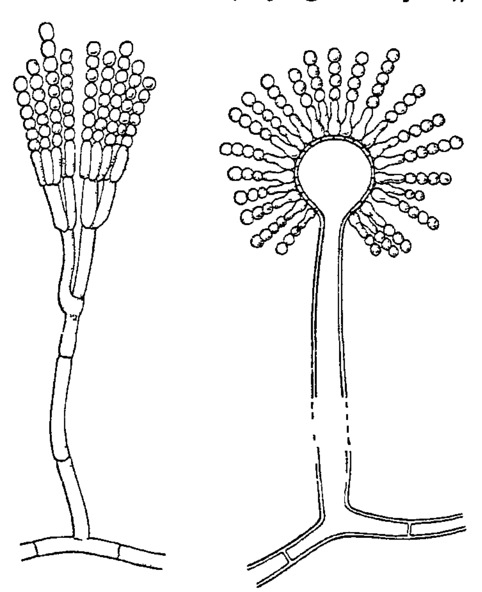


Abb. 315. Pinsel- und Kolbenschimmel. (Penicillium und Aspergillus.) Stark vergr. (Orig.)

Aspergillus Oryzae, in Japan als Kulturpflanze seit Jahrhunderten für die Reisweinbereitung (Saké) gezüchtet, scheidet eine wirksame, der unseres Malzes gleichwertige Amylase (Diastase) ab, bekannt als Kojidiastase. Koji sind die als Saatmaterial benutzten, von Fäden und Sporen des Pilzes bedeckten (um- und durchwachsenen) gelblichgrünen Reiskörner; Taka-Koji ist dasselbe. Gedämpfter Reis, hiermit geimpft, überzieht sich rasch mit einer anfangs schneeweißen, später sich färbenden Schimmelvegetation; gelbgrün ist die Farbe der von kleinen Conidienträgern an flaschenförmigen Sterigmen abgeschnürten Conidien (Sporen). Die stärkeverzuckernde Eigenschaft ist früher versuchsweise im Brennereigewerbe Nordamerikas benutzt worden (Takamine-Verfahren 1889, auch ORTVED 1912). Zum Entschlichten von Geweben, zur Stärkebestimmung u. a. verwendet man Extrakte, als „Polyzime“ im Handel (TAKAMINE, OSHIMA und CHURCH 1923). Solche auch aus anderen Pilzen (Rhizopus) dargestellte Enzympräparate (Gemenge) bauen die Stärke zu Maltose, aber auch (bei Maltasegehalt) bis zu Glucose ab. Der Pilz ist leicht im großen zu züchten; er selbst wie sein Enzym (tatsächlich handelt es sich um ein Gemenge: Lipase, Chymase, Emulsin, Protease, Maltase u. a.) ist oft bearbeitet. Der in Japan sehr populäre Pilz wirkt ebenfalls bei Bereitung verschiedener Nahrungsmittel mit (Soja, Tamari, Miso, Myrin), tritt übrigens in verschiedenen Varietäten auf (TAKAHASHI 1927, SAITO 1905, auch LAFARS Handbuch, Bd. IV, S. 203; Bd. V, S. 245, 319, wo Literatur).

Als erster der stärkeverzuckernden Mucorineen wurde bereits 1892 ein aus Reismehlkuchen in Tonkin („Levure chinoise“) isolierter Pilz bekannt (Mucor Rouxii). Diese pfeffernußgroßen, von Chinesen aus rohem Reismehl bereiteten Kuchen dienen dort dem gleichen Zweck. Bei Ausstreuen auf gedämpften Reis entwickelt sich eine helle Schimmelvegetation, deren Amylase beim Verrühren der Reismasse mit Wasser diese in Lösung bringt. Gleichzeitig versetzen — und hier liegt der Unterschied gegen die mit besonderer Hefeaussaat arbeitende Sakéherstellung — in dem Reismehl reichlich vorhandene Alkoholhefen die entstandene Zuckerlösung in alkoholische Gärung. Rohes Reismehl ist Träger zahlreicher Keime

verschiedenster Art (Pilze, Hefen, Bakterien). Destillation der vergorenen Flüssigkeit liefert dann den Reisbranntwein, auch Reisalkohol. Der von CALMETTE Amylomyces genannte Pilz — dieser unglückliche Name wurde von der technischen Literatur trotz alsbald erfolgter Richtigstellung (WEHMER 1901) auch für Rhizopus-Arten übernommen — gab Anlaß zu größeren Versuchen in Europa (Amyloverfahren, s. Bd. **I**, 698), bei denen später von BOIDIN in Seclin bei Lille noch weitere Pilze verwendet wurden (Mucor Delemar); Pilzverzuckerung und Alkoholgärung erfolgten in großen, sterilen, allseitig geschlossenen Metallapparaten. Bei dem in verschiedenen Ländern in großem Maßstabe (Apparate bis über 1500 *hl* Inhalt) eingeführten „Amyloverfahren", das im Kriege unter anderem in Österreich für Verarbeitung billiger minderwertiger stärkehaltiger Rohstoffe Verwendung fand, tritt zur Ersparung des teuren Malzes noch der Vorteil, mit sterilen Maischen arbeiten zu können. Mitteilungen über das Verfahren liegen noch von SAARE, BROWN und MACFADYEN, BOULARD und GALLE 1923 vor.

Der Levure chinoise entsprechen die auf Java für gleiche Zwecke verwendeten, als Ragi benannten Reismehlkuchen, in denen Rhizopus-Arten (Rh. Oryzae) wirksam sind (WENT 1902). Als Rh.-Species wurden alsbald auch einige im Amyloverfahren verwendete sog. Amylomyces-Pilze erkannt, so Rh. tonkinensis und Rh. japonicus (VUILLEMIN). Übrigens kommt diastatische Wirkung ebenfalls noch weiteren Mucorineen zu (Mucor Praini von CHODAT und NECHITCH 1904, M. Cambodja von CHRZASZCZ 1901, Rhizopus I—III von NILL 1927, Rh. chinensis von SAITO 1904 u. a.). Die Schwierigkeit einer Unterscheidung dieser einander sehr ähnlichen Formen erhellt aus der vergleichenden Bearbeitung von USAMI und besonders HANZAWA 1913.

Die Mehrzahl dieser Mucorineen erregt in der entstandenen Zuckerlösung auch eine bisweilen lebhafte Alkoholgärung, die man früher mit der bei ihnen beobachteten, bereits von PASTEUR studierten sog. Kugelhefe (s. Hefen) in Verbindung brachte; dieser unter Luftabschluß vor sich gehende Zerfall der Fäden in sich abrundende, zum Teil sprossende Zellen steht aber zur Alkoholbildung in keiner ursächlichen Beziehung; auch die Hyphen erregen solche.

2. *Säurebildner* sind unter den Pilzen verbreitet. Von mehreren Arten ist Umbildung von Zuckerarten in freie Oxalsäure, Gluconsäure, Fumarsäure und Citronensäure bekannt (Säuregärung).

Citronensäuregärung, zuerst bei Citromyces-Arten nachgewiesen (WEHMER 1891), kommt auch bei anderen Pilzarten vor (Aspergillus niger insbesondere). Die Pilze bilden grüne bzw. dunkle Schimmeldecken mit dichtstehenden kurzen Sporenträgern, welche massenhaft Ketten mikroskopisch kleiner, meist kugeliger Sporen abschnüren. Bis zu 50% des Zuckers geht in Säure über, falls diese durch Kreide u. s. w. sogleich neutralisiert wird. Die früheren Versuche zur technischen Gewinnung der Säure (FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES zu Thann i. E.; GOLDENBERG, GEROMONT & Co. in Winkel a. Rh.) scheiterten an der Apparaturfrage, die in den Vereinigten Staaten neuerdings gelöst sein soll. Vgl. Bd. **III**, 446, und *Chem.-Ztg.* **1930**, 827, wonach in Amerika bereits 500—600 *t* Citronensäure durch Gärung erzeugt werden.

Patente betreffs Darstellung: *D. R. P.* 72957 [1893], 434 729 [1926], 461 356 [1924], 426 926 [1926]; *D. P. a. K.* 90576 [1927]; *F. P.* 650 072, 23248, 519 815 [1927]; *Ö. P.* 101 009; *E. P.* 266 414, 266 415 u. a. Sie betreffen sämtlich die Darstellung aus Kohlenhydraten mit Hilfe von Pilzen; die späteren Patente ab 1926 bringen prinzipiell nichts Neues, dürften auch nur auf dem Papier stehen. Daß man einen Großbetrieb nicht mit Hilfe flacher offener Schalen durchführen kann (*D. R. P.* 461 356 u. a.), bedarf keiner Frage, eine Ausbeute von 70% Säure ist Fiktion. Neuere „Patente" in verschiedenen Ländern dürfen hier als gegenstandslos übergangen werden (s. FREY, *Chem.-Ztg.* **1931**, 40).

Citromyces-Arten sollen in Sibirien (nach Dr. REISS, persönl. Mitteilung) zur Darstellung eines säuerlichen Getränkes dienen, in Deutschland früher auch zur Herstellung von Limonaden benutzt worden sein.

Die mancherlei Versuche zur Aufklärung des Prozesses waren bislang resultatlos. Der Glucoseabbau bei diesem Pilz verläuft zwar gutenteils über Gluconsäure; doch gelang es nicht, eine Brücke zwischen ihr und Citronensäure zu finden; zudem entsteht diese auch aus Ketosen, bei deren Umsetzung keine Gluconsäure auftritt. Der Verlauf dieser „Oxydationsgärung" bleibt einstweilen dunkel.

Über Citronensäuregärung s. frühere Literatur, insbesondere bei SUHR, Dissert. Hannover 1923, und AMELUNG, Dissert. Hannover 1928.

Fumarsäuregärung des Zuckers, früher gleichfalls von einem Aspergillus beschrieben (A. fumaricus), lieferte bis über 50% an *Ca*-Fumarat (WEHMER 1914, *E. P.* 14641 [1921]), neuerdings auch für eine Mehrzahl von Rhizopus-Arten angegeben (Ausbeute bis 39% der Stärke, TAKAHASHI 1925), so daß anscheinend viele Rh.-Species diese Säure erzeugen. In kleinerer Menge ist ihre nicht regelmäßige Bildung auch von dem gewöhnlichen Rh. nigricans seit längerer Zeit bekannt (F. EHRLICH 1911). Eigenartigerweise hat der genannte Aspergillus bei längerer Fortzüchtung seine besondere Wirkung fast ganz verloren.

Gluconsäuregärung der Glucose mit hoher Ausbeute (57% der Theorie) in größeren Versuchen durch ein Penicillium (P. luteum oder P. purpurogenum?) beschrieben neuerdings (1929) MAY, HERRICK, MOYER und HELLBACH. Einer technischen Ausnutzung stand nur die Preisfrage im Wege. Diese Säure, bereits wiederholt beim Zuckerumsatz durch Aspergillus niger beobachtet, war hier zuerst von MOLLIARD 1921 aufgefunden. Sie entsteht aus der Glucose unter Wirkung eines Enzyms (Glucoseoxydase, D. MÜLLER 1928).

Oxalsäuregärung, im wesentlichen nur von wissenschaftlichem Interesse, findet sich mehrfach in Begleitung der vorigen Gärungen, doch auch rein und bis über 50% des Zuckers an Säure liefernd (WEHMER 1892). Ihr Haupterreger (Aspergillus niger), gleichfalls bei der technischen Gärung des Rauchopiums und der Gallussäuregärung des Tannins mitwirkend, bisweilen auch auf Leder schwarze Flecke bildend, ist physiologisch wegen seiner Neigung zur Varietätenbildung von Interesse. Einzelne Stämme erzeugen aus Zucker nur Oxalsäure, andere ausschließlich Citronensäure oder ein Gemenge beider; ebenso sind morphologisch abweichende Mutanten bekannt. Die langsam in Monaten verlaufende Opiumgärung durch diesen Pilz (bei der übrigens auch Mucor-Arten mitwirken sollen) läßt einen Teil der Alkaloide (Codein, Papaverin, Narcein, Thebain bis auf Spuren) verschwinden (SIMONS 1918, frühere Literatur). Sein schädigendes Vorkommen in getrockneten Feigen und in lebenden Fruchtknoten der Baumwolle (SHAPOVALOV 1927) sei beiläufig erwähnt. Eine neuere Bearbeitung der Aspergillus-Arten gaben C. THOM und CHURCH 1926, eine frühere stammt von WEHMER (1901).

3. *Holzzersetzung* (Holzfäule) ist eine Spezialität der Fadenpilze, u. zw. einer bestimmten biologischen Gruppe derselben (Xylophagen, Holzpilze). Der Vorgang darf nicht mit Cellulosezersetzung (durch Bakterien) verwechselt werden; die im Material „Holz" vorliegenden verholzten Zellwände sind gegenüber Bakterien, ähnlich der Korksubstanz, resistent. Der Pilz nimmt aus der Faserwand je nach seiner Eigenart entweder die Cellulose mit den Hemicellulosen oder das Lignin enzymatisch heraus, so daß der übrig bleibende morsche Rest bald hellbraun, bald fast schneeweiß ist (Braunfäule bzw. Weißfäule). Die technisch wichtigen Zersetzungen der Holzsubstanz sind vorwiegend Braunfäule (Hausschwamm und „Trockenfäule"). Hier zerstört der Pilz nur die Cellulose, das Lignin läßt er als brüchige, aus Huminstoffen bestehende Masse zurück (WEHMER 1913). Von praktischer Bedeutung ist der Prozeß sowohl im fertigen Bauwerk (durch Hausschwamm und andere Hauspilze) wie für freiliegendes Holz (Lagerholz, Grubenhölzer, Bahnschwellen, Brückenhölzer, Zaunpfähle, Telegraphenmasten u. a.), die ohne vorbeugende Maßnahmen sämtlich einem sicheren Verderben innerhalb eines kurzen Zeitraumes ausgesetzt sind. Vorbedingungen sind Nässe und Sauerstoffzutritt, beide als

Voraussetzung für die Pilzentwicklung. Daß trocken aufbewahrtes Holz fast unbegrenzt lange haltbar ist, ist bekannt (Mumiensärge der Pyramiden), auch für unter Wasser (bei Luftabschluß) gehaltenes Holz gilt dasselbe (römische Brückenhölzer im Rhein, Pfahlbauten, Rostpfähle). Aufkommen und Wirkung dieser streng aëroben Pilze am meisten begünstigend ist gleichmäßige Feuchtigkeit bei gleichzeitiger Berührung mit Luft (Bodenoberfläche). Von Bedeutung ist dabei noch die besondere Holzart (Eiche ist resistenter als Buche und Nadelholz u. s. w.). Die eminente wirtschaftliche Bedeutung der verschiedenen Konservierungsmethoden gegen Pilzangriff liegt auf der Hand (Sublimat, Chlorzink, Fluoride, Teeröle u. a. s. Bd. **VI**, 150). Nur das Bauholz blieb von ihnen bislang fast unberührt, obschon sie selbst unter ungünstigsten Bedingungen eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer des Materials gewährleisten, Zufälligkeiten (durch Schwamm u. s. w.) aber so gut wie ganz ausschließen.

Zu den bekanntesten Holzschädlingen im Wohnhause gehören der echte Hausschwamm (Merulius lacrimans) und die sog. „Trockenfäule"-Erreger (Coniophora cerebella, Kellerschwamm; Polyporus vaporarius, Porenschwamm u. a.). An Holzteilen im Freien einschließlich alter toter Stämme tritt eine ganze Zahl meist anderer Schwämme auf (Lenzites-, Polyporus- und Agaricus-Arten), vorwiegend Basidienpilze, seltener Schlauchpilze.

Der Hausschwamm wird fast ausschließlich durch bereits erkranktes Holz (Abbruch) von Haus zu Haus verbreitet. Sein Vorkommen im Walde (wild) ist bislang zweifelhaft. Die massenhaft auf den braunen „Fruchtkörpern" erzeugten Sporen vermögen gesundes Holz nicht anzustecken; dagegen zeigt jeder Infektionsversuch mit Mycel, daß von diesem auch gesundes (nicht bereits durch andere Pilze vorerkranktes) Holz angesteckt wird; widersprechende, auch heute noch verbreitete Angaben entbehren der Begründung und stehen mit den Tatsachen in Widerspruch. Der verbreitetste der Holzpilze im Wohnhause ist zweifellos der oben genannte „Kellerschwamm". Keineswegs auf den Keller beschränkt, ist er vorzugsweise Erreger der in allen Stockwerken auftretenden Trockenfäule feuchter Fußböden und verursacht zumal in Neubauten erheblichen wirtschaftlichen Schaden.

Literatur über Holzpilze s. MEZ, „Der Hausschwamm und andere holzzerstörende Pilze", Halle 1911; V. TUBEUF, „Holzzerstörende Pilze" in LAFAR, Bd. III, 286 ff.; WEHMER, „Hausschwammstudien", Jena 1915; MOLL, SCHAFFNIT, RABANUS, FALCK, MALENKOWICZ u. a., ibid. cit.

4. Sonstige Pilze von gewerblicher Bedeutung. Nur einzelne können hier kurz genannt werden. Penicillium-Arten spielen neben Bakterien bei Herstellung gewisser Käsearten eine Rolle, überziehen entweder den ganzen Käse mit einer hellen bis grünlichen Schimmelhaut (Brie- und Camembertkäse, P. Camembert) oder erscheinen als die bekannten grünen Adern innerhalb der lockeren Käsemasse (Roquefort- und Gorgonzolakäse). Die grünen Massen bestehen aus Sporen von Penicillium-Arten (P. Roquefort). Früher erledigte man grüne Schimmelpilze gern mit dem alten unbestimmten Namen „P. glaucum". Die Pinselschimmel sind ausgesprochene Käsepilze, erscheinen aber auch sonst überaus häufig als die bekannten grünen Decken auf allerlei organischen Materialien als unerwünschte Gäste („Verschimmeln"), gelegentlich selbst auf lebenden Früchten als Parasiten (Südfrüchte insbesondere). Sie wirken zersetzend, sind auch unappetitlich, sonst unschädlich. P. brevicaule besonders hat man zum Arsennachweis vorgeschlagen. Die zahlreichen Arten wurden zuerst von WESTLING (1903) und THOM (1904), später noch von BIOURGE und ZALEWSKI monographisch bearbeitet. Kurzer Überblick in LAFAR, Bd. IV, S. 192 ff.

Der in China zur Färbung von Nahrungsmitteln hergestellte „Rote Reis" (Ang quak) dankt seine Farbe einem besonderen als Monascus purpureus benannten Ascomyceten, der in Kellerräumen auf gedämpftem Reis gezüchtet wird.

Bei Herstellung der chinesischen Soja aus Sojabohnen wirkt auf Java ein brauner Aspergillus mit (A. Wentii). Er lockert das Bohnengewebe, wird übrigens nicht kultiviert; man fängt ihn wild ein (WENT). Bei Darstellung von Soja, Miso u. a. in Japan ist übrigens auch der schon oben genannte A. Oryzae mitbeteiligt. Andere Schimmelformen wirken in den Tropen (Java, Sumatra) bei Bereitung der Nahrungsmittel Ontjom und Tempeh aus Erdnüssen und Sojabohnen mit: Penicillium brevicaule, nach früheren Forschern Rhizopus Oryzae und Monilia sitophila (NAKAZAWA und TAKEDA 1928, WENT, PRINSEN-GEERLIGS).

Gelegentlich treten Schimmelpilze als Verderber von Futtermitteln, auch als Fleckenbildner auf Geweben (Stockflecken), Wolle und Leder störend auf (A. fumigatus, A. niger). Über solches Erscheinen auf zugerichtetem Chromleder (und Verhinderung) berichteten zuletzt ORTHMANN und HIGBY [1930].

Die Fäulnis der Früchte unserer Obstarten durch eine Mehrzahl von Pilzen (Mucor, Penicillium, Rhizopus, Monilia, Botrytis) dürfte schon in das Gebiet der pathologischen Mykologie fallen.

Literatur: F. LAFAR, Handbuch der Technischen Mykologie, in Verbindung mit Fachgenossen herausgegeben. 5 Bde. G. Fischer, Jena 1907–1914. – LEHMANN-NEUMANN, Bakteriologische Diagnostik. 7. Aufl. J. F. Lehmann, München 1927. – LÖHNIS, Handbuch der Landwirtschaftlichen Bakteriologie. Gebr. Bornträger, Berlin 1910; derselbe, Vorlesungen über Landwirtschaftliche Bakteriologie. 2. Aufl. Gebr. Bornträger, Berlin 1926. – W. KRUSE, Mikrobiologie. F. C. W. Vogel, Leipzig 1910; derselbe, Einführung in die Bakteriologie. W. de Gruyter, Berlin-Leipzig 1920. – EULER-LINDNER, Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1915. – P. LINDNER, Atlas der mikroskopischen Grundlagen des Gärungsgewerbes. 2. Aufl. P. Parey, Berlin 1910; derselbe, Mikroskopische Betriebskontrolle in dem Gärungsgewerbe. 6. Aufl. P. Parey, Berlin 1930. – ORLA-JENSEN, Die Bakteriologie in der Milchwirtschaft. G. Fischer, Jena 1913. – E. KÜSTER, Kultur der Mikroorganismen. 3. Aufl. B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1921. – KLÖCKER, Gärungsorganismen in Theorie und Praxis der Alkoholgärungsgewerbe. 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1924. – W. HOFFMANN, Herstellung von Gärungsessig, Gewinnung von Essigsäure, Buttersäure und Citronensäure durch Gärung. Knapp, Halle a. d. Saale 1915. – WEHMER, Beiträge zur Kenntnis einheimischer Pilze. G. Fischer, Jena 1892–1915. Heft 1: Citronensäuregärung; Heft 2: Fruchtfäule – O. EMMERLING, Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen durch Bakterien. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1902. – HENNEBERG, Gärungsbakteriologisches Praktikum. 2. Aufl., P. Parey, Berlin 1928. – JÖRGENSEN, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. 9. Aufl., P. Parey, Berlin 1898. *C. Wehmer.*

Myosalvarsan (*I. G.*), s. Bd. I, 607.

Myrmalyd (Dr. MELZER, Meiningen). Mischung von Urotropin (70%) und ameisensaurem Natrium (30%). Tabletten zu 0,5 *g*. *Dohrn.*

Myrtol (*Merck*) ist der bei 160–180° übergehende Anteil des Myrtenöles, ein Gemenge von d-Pinen, Cineol und Dipenten. Anwendung bei Bronchitis, Cystitis, Pyelitis. Tabletten und Ampullen. *Dohrn.*

N

Nachtfarbstoffe sind von besonders reiner Wirkung in künstlichem Licht. Sie werden hauptsächlich auf Seide, aber auch Wolle und tannierte Baumwolle gefärbt. Hierhin gehören:

$(C_2H_5)_2N—C_6H_4—C(=C_6H_4=N(C_2H_5)_2Cl)—C_{10}H_6—NH\cdot C_7H_7$

Nachtblau gleich Blau (*I. G.*) Bd. **II**, 397.

Nachtblau (*Ciba*), der 1883 von CARO und KERN erfundene basische Triphenylmethanfarbstoff, der nach den *D. R. P.* 27789 und 29962 durch Einwirkung von Tetraäthyldiaminobenzophenonchlorid auf p-Tolyl-α-naphthylamin erhalten wird. *Ristenpart.*

Naftalan (NAFTALAN-GES. J. DONNER G. M. B. H., Wurzen), aus Rohnaphtha durch Destillation hergestelltes, salbenartiges, dunkelbraunes Produkt, das bei 65—70° zu schmelzen beginnt. Seifenzusatz fördert beim Gebrauch die Resorption. Wirkt entzündungswidrig und schmerzstillend. Anwendung bei verschiedenen Erkrankungen der Haut. *Dohrn.*

Nährpräparate (Nährmittel, Nutrimenta) sind Präparate, in denen der Nährstoff angereichert und in leicht resorbierbarer Form enthalten ist. Die Nährpräparate nehmen also eine Zwischenstellung zwischen Nahrungs- und Arzneimitteln ein. Sie werden fabrikmäßig hergestellt und sollen die gewöhnlichen Nahrungsmittel und die aus ihnen bereiteten Speisen bei Gesunden ergänzen und bei Kranken in größerem Maße ersetzen. Außer den notwendigen Calorien sollen diese Präparate wie die Speisen, aber in angereicherter Form, dem Körper spezifisches Baumaterial zuführen. Man kann meistens mit der üblichen Nahrung die gleiche Wirkung für weniger Geld erreichen, aber es ist mitunter für den Kranken wichtig, eine unnötige Belastung seines Verdauungsapparates mit den Gerüststoffen der Speisen zu vermeiden. Besondere Leistungen, die z. B. bei Expeditionen und Hochtouren erforderlich sind und bei denen auch an Transportmitteln und Trägerlasten gespart, die Beweglichkeit erhöht werden soll, benötigen nicht selten eine konzentrierte Form der Nahrungsmittel, und diese ist gegeben in den Nährmitteln.

Ernährung ist die Zusammenfassung aller chemischen und physikalischen Vorgänge, durch welche die Zellen die zu ihrem Aufbau und Leben notwendigen Stoffe erhalten. Der Ablauf der Lebensvorgänge in der tierischen und pflanzlichen Zelle benötigt eine ständige Zufuhr von Nahrung.

Dabei unterscheiden sich Tier- und Pflanzenkörper grundlegend in ihrem Rohstoffbedürfnis. Die Pflanze benötigt einfachste Stoffe, während der Tierkörper kompliziert zusammengesetzte Pflanzen- und Tierstoffe seinem Organismus zuführen muß. Es ist z. B. wenig wahrscheinlich oder mindestens durchaus ungeklärt, ob der tierische Organismus organische Ammoniumsalze, Harnstoff, Asparagin und ähnliche einfachere Stickstoffverbindungen als Ersatz für Eiweiß verwenden kann (SCHARRER u. STROBEL, *Ztschr. angew. Chem.* **1925**, 601).

Außer dem wichtigsten, dem „respiratorischen Nährstoff", nämlich dem Sauerstoff der Luft, ferner Wasser und gewissen anorganischen Salzen bilden Eiweiß, Fette und Kohlenhydrate die Grundpfeiler der Ernährung, zu denen sich entsprechend neuerer Erkenntnis die akzessorischen Nährstoffe, die Vitamine, gesellen, die im Vergleich zu den anderen Nahrungsstoffen nur in sehr geringer Menge zugeführt werden müssen, aber dennoch lebensnotwendig sind. Man kann die Ernährung vom rein energetischen Standpunkt betrachten, die Calorien, welche den einzelnen Nährstoffen innewohnen und für Kraft und Wärmeproduktion des lebenden, ruhenden und Arbeit leistenden Organismus notwendig sind, berechnen und danach die Nährstoffe beurteilen. Diese unspezifische

Betrachtungsweise, deren wissenschaftlicher Ausbau vor allem RUBNER zu verdanken ist, rechnet mit Rücksicht auf den gleichen calorischen Effekt mit isodynamischen Nährstoffen. 1 *g* Fett hat demnach 9,3 *Cal.*, 1 *g* Eiweiß und 1 *g* Kohlehydrate nur 4,1 *Cal.* Es ist aber dabei zu bedenken, daß die Eiweißstoffe durch Fette und Kohlehydrate nicht ersetzbar sind, da ihre vielgestaltigen Bausteine, die Aminosäuren, unter anderm das Material für lebenswichtige innersekretorische Stoffe, die Hormone (s. Organpräparate), bilden und sonstige besondere physiologische und auch spezifisch dynamische Wirkungen haben.

Im folgenden soll eine allgemeine Übersicht über die Nährpräparate gegeben werden. Streng genommen läßt sich eine scharfe Trennung der einzelnen Nutrimenta, wie sie hier geschehen ist, nicht durchführen. Aber in den meisten Präparaten ist eine Stoffgruppe enthalten, die als charakteristisch für das Produkt angesehen werden kann; diese Gruppen bilden die Grundlage für die Einteilung. Den bei weitem größten Anteil stellen die in ernährungsphysiologischer Hinsicht ja tatsächlich eine Sonderstellung einnehmenden Eiweißstoffe dar, die Bd. IV, 334ff. schon besprochen worden sind.

I. Protein- und Proteosennährmittel.

Die Proteinnährmittel sollen den etwa vorhandenen Eiweißmangel der täglichen Nahrung ersetzen. Die Proteine sind in ihnen im isolierten, sonst aber natürlichen Zustande vorhanden. Es ist selbstverständlich, daß der Preis der technisch hergestellten Präparate höher sein muß, als er dem Nährwert der natürlichen Nahrungsmittel entsprechen würde, doch kann er durchaus sich in angemessenen Grenzen halten (vgl. S. 780). Die Mittel müssen konstant zusammengesetzt, haltbar, appetitlich und unschädlich sein. Störende Ballaststoffe sollen restlos entfernt sein, um dem Verdauungsapparat keine unnötige Belastung aufzubürden.

LIEBIG ist mit seiner Fleischextraktherstellung in Südamerika, welche den Überfluß des Fleisches der Rinder in diesen Gegenden in konzentrierter Form für fleischarme Länder nutzbar machen sollte, der Begründer der Nährpräparate und ihrer Technik. VOIT und PETTENKOFER haben mit ihren kritischen Einwendungen, mit denen sie nachwiesen, daß die Extraktstoffe, welche die Hauptmassen der berühmten LIEBIGschen Zubereitung bilden, nicht als Nährpräparate aufzufassen sind, den Grund gelegt zur physiologischen Betrachtung dieser Präparate.

A. Unlösliche Proteinstoffe. Die billigen pflanzlichen und tierischen Proteinstoffe, die Rückstände der Fleischindustrie, das Blut der Schlachttiere, das Fleisch der Fische, vor allem kleiner Tiere, deren Einzelverkauf nicht lohnt, Milch oder Casein, die proteinreichen Hülsenfrüchte wie die Sojabohne und der Weizenkleber sind die Rohstoffe für diese Produkte. Das Protein wird in geeigneter Weise isoliert, entfettet, entfärbt und von anhaftenden Riech- und Geschmackstoffen befreit. Wert wird auf die Entfernung der kollagenen Leimsubstanz gelegt, die vor allem infolge des Mangels an den lebenswichtigen Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan ein „unkompletter" Nährstoff (vgl. Bd. IV, 366) ist und als Ballast betrachtet wird. Alle zum größten Teil geheimgehaltenen Verfahren zielen darauf ab, die Proteinstoffe in ihrer natürlichen Beschaffenheit nicht oder möglichst wenig zu beeinflussen. Derartige Produkte sind z. B. Soson (EIWEISZ- UND FLEISCHEXTRAKT-CO., Hamburg), ein aus Muskelfleisch hergestelltes Präparat mit 92% Eiweiß, und Tropon (s. Bd. IV, 365, 367).

Die früher als Viehfutter verwendeten Nebenprodukte der Getreide und der Hülsenfrüchte verarbeitenden Industrie werden heute fast ausschließlich der menschlichen Ernährung zugeführt. Leguminosen-, Lecithin-, Stärke-, Kartoffelfruchtwasser-Nährpräparate werden gewonnen nach den Patenten: *F. P.* 452 082, *E. P.* 14505 [1912], *D. R. P.* 202 741, 226 805, 274 959, 303 933, 319 641, 331 547, 342 309. Die aus Weizenkleber hergestellten Präparate sind Aleuronat (Bd. IV, 367), Roborat und alle als Pflanzen- oder Weizeneiweiß bezeichneten Produkte. Aleuronat und Glidin (Bd. IV, 367), das 1% Lecithin enthalten soll, werden dem Gebäck für Diabetiker zugesetzt.

Der Eiweißgehalt fast aller Ölpreßkuchen läßt sich extrahieren, konzentrieren, raffinieren und als Nährmittel verwenden. Aus frischem und fettfreiem Rübölkuchen läßt sich das Eiweiß durch Wasser herauslösen und wie üblich bei niedriger Temperatur eintrocknen. Mitunter muß das stark gefärbte Eiweiß durch Tierkohle gereinigt werden. Auf diese Herstellungen beziehen sich die Patente: *D. R. P.* 52310, 98081, 107 528, 110 792, 121 439, 124 371, 147 968/69, 148 410, 155 798, 250 144, 291 032, 318 413, *A. P.* 1 169 634, *Norw. P.* 32 309.

B. Lösliche Proteinstoffe. Die Gabe des Nährmittels in gelöster Form bietet besondere Vorteile. Man verwendet für die Löslichmachung der Eiweißnährpräparate die Eigenschaft mancher Proteine, lösliche Salze zu bilden oder sie durch chemische Einwirkung oder auf enzymatischem Wege in eine lösbare Form zu bringen. Sehr häufg findet eine Kombination dieser Verfahren statt.

Milcheiweißpräparate. Die in großen Mengen bei der Buttergewinnung anfallende Magermilch ist das Ausgangsmaterial dieser umfangreichen Industrie. Das als Säure- oder Labcasein ausgefällte Phosphorprotein (s Casein, Bd. III, 112) hat die Eigenschaft, mit Alkalien leicht lösliche Verbindungen zu bilden. In dieser Form vermag der Organismus das Protein leicht zu resorbieren und daraus seinen ganzen Stickstoffbedarf zu decken.

a) Salzhaltige und salzartige Eiweißnährmittelpräparate. Eucasin (DEUTSCHE HARTSPIRITUS-A.-G., Berlin) ist ein saures Ammoniumsalz des Caseins, dargestellt nach *D. R. P.* 84682. – Eulaktol (NÄHRMITTEL-A.-G., Köln a. Rh.) ist ein aus Pflanzeneiweiß und Vollmilch zubereitetes Nährpräparat. – Larosan s. Bd. VII, 269. – Plasmon s. Bd. IV, 365. – Kalkcasein (GES. F. DIÄT. PRÄPARATE, Zürich) ist eine Mischung von Calciumphosphat und Casein.

b) Künstlich abgebaute Eiweißnährmittelpräparate. Durch Behandlung der Proteine mit überhitztem Wasserdampf werden nicht einheitliche Produkte erhalten; es entstehen zumeist Albumosen neben geringen Mengen von Peptonen. Hier ist die Art und Weise der Behandlung von ausschlaggebender Bedeutung. Die Fleischpeptone des Handels genügen nur in den seltensten Fällen der Hauptforderung, die man an diese Produkte stellen muß: leicht assimilierbar und wohlschmeckend zu sein. Besser entsprechen diesem Verlangen die Albumosenpräparate und jene aus nativen Proteinen. Diese Nährstoffe, die sich in großer Zahl unter den verschiedensten Namen im Handel befinden, wie Somatose, Alkarnose, sind aber Produkte, bei deren Herstellung die künstliche Verdauung so geleitet wird, daß hauptsächlich Albumosen neben wenig Peptonen entstehen. Über Handelsprodukte s. Bd. IV, 364, sowie Peptone.

Hierher kann man auch die zahlreichen Fleischsäfte (s. Bd. IV, 364) rechnen, wie Dardex, Eatan, Puro, Robural, Toril. Das Organpräparat der PROMONTA G. M. B. H., Hamburg, Promonta, wird aus der Substanz des Zentralnervensystems dargestellt und kombiniert mit „polyvalenten" Vitaminen, Kalk, Eisen, Hämoglobin und löslichem Milcheiweiß.

c) Enzymatisch abgebaute Eiweißnährmittelpräparate. 3 Arten von Enzymen werden zur Löslichmachung der Proteine benutzt; man gebraucht die saure Pepsin-, die alkalische Pankreasenzymverdauung und pflanzliche Enzyme. Das Enzym und die Art der Anwendung sind von großem Einfluß auf den Ertrag an Albumosen und Peptonen. Die Fermente des Pankreas bauen die Proteinstoffe am weitesten ab, so daß solche vorverdauten Stoffe zur künstlichen Ernährung per rectum angewendet werden können. Der schlechte und bittere Geschmack dieser Produkte, der bei größerem Gehalt an Pepton auftritt, wird durch Zugabe übertönender Geschmackstoffe korrigiert. Es hat sich gezeigt, daß der Organismus diese Stoffe noch weiter abbauen muß, um von sich aus dann wieder Proteine aufbauen zu können. Es wird also die angestrebte Erleichterung für den Körper nicht vollkommen erreicht. Gleichwohl haben die Gemische von Peptonen und Polypeptiden besonders bei der rectalen Ernährung große Bedeutung gewonnen. Über Herstellung s. Peptone sowie Bd. IV, 365.

d) Bluteiweißnährmittelpräparate. Die Bluteiweißstoffe sind besonders wegen des Gehaltes des Blutfarbstoffs an organisch gebundenem Eisen ein sehr gutes und häufig gebrauchtes Nährmittel für Rekonvaleszenten. Herstellung u. s. w., s. Bd. IV, 368. Andere Verfahren, nach denen Hämoglobinpräparate erzeugt werden, sind in den *D. R. P.* 196 281, 243 992, 263 057 und 291 911 beschrieben.

Um entfärbte, geruch- und geschmacklose Eiweißstoffe aus dem Blut zu gewinnen, wird die ihm vermöge seines Katalasegehaltes innewohnende Eigenschaft, H_2O_2 zu zersetzen, durch leicht zu entfernende Mittel, wie schweflige Säure, aufgehoben. Zur Vermeidung einer Eiweißausfällung wird alsdann mit Ammoniak versetzt und die Lösung nun mit Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Die Eiweißstoffe werden nach diesem Entfärbungsprozeß als direkt verwendbares oder mit anderen Nährmitteln zu verarbeitendes Nährpräparat durch Neutralisation ausgefällt. *D. R. P.* 93042, 114 412, 125 621, 129 064, 137 994, 143 042, 144 283, 331 887. Durch Behandlung des Blutes mit Lösungsmitteln werden Blutnähr- und -eisenpräparate erhalten nach *D. R. P.* 37 955, 63 353, 324 132. Oxyhämoglobinmaltose nach *D. R. P.* 135 351. Andere Patente, welche die Herstellung von Nahrungs- und Nährmitteln aus Bluteiweißstoffen betreffen, sind *D. R. P.* 70 841 und 181 965.

Phorxal (CHEMOSAN UNION und F. PETZOLD, Wien) ist ein aus Blut dargestelltes Präparat mit 87,5% Eiweiß, 5,57% Phosphorsäure, 0,63% Eisenoxyd und 3,09% Mineralstoffen.

II. Nährpräparate mit mehreren Nährstoffgruppen.

In diese Gruppe gehören die Präparate, welche alle zur Ernährung notwendigen Stoffe, wie Eiweiß, Kohlenhydrate, Fette und Salze, enthalten.

Die Kindermehle sollen eine Ersatz- oder Zusatznahrung für den Säugling sein, wenn die natürliche Ernährung durch die Mutter gestört ist. Wenn auch diese

Kunstprodukte leicht verdaulich sind und alle für den Organismus des Kindes wichtigen Komponenten enthalten, so können sie doch nicht mit der Muttermilch konkurrieren. Zunächst versuchte man den nächstliegenden Stoff, die Kuhmilch, für den Säugling bekömmlicher zu machen durch Zusatz von Wasser und leichtverdaulichen Mehlen. Ein solches Produkt ist die LIEBIG-Suppe. Eiweißanreicherung wird durch Auflösen von Larosan (Bd. VII, 269) in heißer Milch erreicht.

Die Kindermehle bestehen aus Getreidemehlen, die durch trockenes Erhitzen, Wasserdampf, Behandlung mit verdünnten Säuren oder Diastase aufgeschlossen sind. Zu den entstehenden Dextrinen und Albumosen werden dann nach Bedarf Fette, Eiweiß, Milch und Salze hinzugesetzt. Nach Trocknen oder Backen und anschließendem Mahlen sind dann die Fabrikate handelsfertig. Solche Mehle können nicht als ein vollwertiger Ersatz der Muttermilch angesprochen werden, da in ihnen zu wenig Eiweiß und Calciumphosphate vorhanden und die Kohlenhydrate nur teilweise löslich sind. Zur Ernährung größerer Kinder und aushilfsweise auch für Säuglinge sind diese Mehle aber durchaus zu empfehlen. Reine Mehlpräparate sind die Kindermehle von KNORR, HOHENLOHE, KUFEKE, ferner Maizena; die Kindermehle von NESTLE, INFANTINA enthalten außerdem noch Milch und Zucker. Hierher gehört auch Biocitin (Bd. II, 394).

III. Nährpräparate mit Kohlenhydraten (Malzextraktpräparate) und Fetten.

Das sind die in mannigfachen Formen und Zusätzen erscheinenden Fabrikate, deren Grundlage Stärke, Zucker, Kohlenhydrate, Fette und fette Öle sind. Hauptsächlich sind es die zahlreichen Lebertrane und Malzpräparate. Die Lebertrane (Bd. V, 262) sind nicht durch ihren Fettgehalt, sondern durch die in ihnen enthaltenen antirachitischen Vitamine zu großer Bedeutung gelangt.

Getreidekeime sind als Volksnahrungsmittel und Nährpräparat befürwortet worden (v. NOORDEN, Ztschr. f. d. ges. Getreidewesen **1917**, S. 212). Malzextrakt wird in der üblichen Extraktbereitung oder nach geschütztem Verfahren hergestellt (*D. R. P.* 422, 148 844, 179 591, 256 919, 298 373, 301 365, 309 144). In den Malzpräparaten überwiegt naturgemäß die Maltose; als Norm eines Extraktes kann folgende Zusammensetzung gelten: 20—25% Wasser, 48—70% Maltose, 2—16% Dextrin, 0,25—1,5% Milchsäure, 1,1—2,1% Asche und 0,3—0,4% Phosphorsäure.

Zu erwähnen sind Biomalz (Bd. II, 394), Maltosellol (Bd. VII, 464), Maltyl (Bd. VII, 465). Malzeiweiß (Dr. KLOPFER, Dresden) wird aus Weizenmehl und Gerstenmalz hergestellt, 34% Eiweiß, 2% Nährsalze und 46% lösliche Maltose. Malztropon (TROPONWERKE, Köln a. Rh.) ist ein Eiweißnährpräparat aus Dextrin und 18% aufgeschlossener Stärke. Nährzucker Soxhlet (NÄHRMITTEL-FABRIK, Charlottenburg) ist ein mit Verdauungssalzen, geringer Menge *NaCl* und Säuren versetztes Gemisch von Maltose und Dextrinmaltose.

Die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten zwischen Nährstoffsubstanzen, Fleischsalzen, Fleischbasen und Proteinstoffen des Fleisches mit Malzextrakt, Hämatogen, Glycerinphosphorsäure, Eisen, Lebertran u. s. w. ist naturgemäß außerordentlich groß. Methoden, animalische und vegetabilische Extrakte zu gewinnen, zu homogenisieren u. s. w., finden sich in den Patenten: *Norw. P.* 31 504, *D. R. P.* 80 267, 93 042, 107 873, 108 401, 109 612, 154 732, 163 662, 167 853, 236 988, 275 127, 303 122, 316 857, 323 908 und 325 396.

IV. Nährsalze.

Die für den Menschen notwendigen Mineralstoffe werden durch ein gut zusammengesetztes Trinkwasser und Speisesalz (Jodgehalt) und die tägliche Nahrung vollständig aufgebracht. Es liegt die begründete Annahme nahe, daß die anorganischen Elemente in Form ihrer organischen Verbindungen besser und rationeller aufgenommen werden als die anorganischen Salze. Über die Wirkung der Eisensalze s. Bd. IV, 322.

Die Nähr- und Nervensalze des Handels, die dem Organismus die fehlenden Bestandteile zuführen sollen, besitzen höchstens als Reizmittel einen geringen Wert (BERG, *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 1849); gegen den wahren Wert der Bestandteile werden sie bis zum 20fachen Betrag überzahlt. Durch inniges Vermahlen werden

Gemische hergestellt von phosphorsaurem Calcium, phosphorsaurem Magnesium, schwefelsaurem Kalium, Karlsbader Salz, phosphorsaurem Natrium, amorpher Kieselsäure, präcipitiertem Schwefel, Kaliumfluorid und Kochsalz.

V. *Vitamin-Nährpräparate.*

Die ungemein wichtige, in ihrer Bedeutung aber zeitweilig stark überschätzte Vitaminforschung (vgl. z. B. RUBNER, *Naturwiss.* **17**, 907 [1929]) hat eine Unzahl von Vitamin-Nährpräparaten auf den Markt gebracht. Der Wert sehr vieler dieser Mittel ist höchst zweifelhafter Natur (vgl. z. B. F. V. v. HAHN, *Naturwiss.* **18**, 42 [1930]).

Die wichtigsten Ausgangsstoffe sind Lebertran, Hefe, Kleie, chlorophyllhaltige Materialien, frische Pflanzen, Keimlinge (vgl. Vitamine).

Wirtschaftliches. Einen Vergleich an Wert, Preis und Zusammensetzung verschiedener Lebensmittel und Nährpräparate sollen die folgenden Tabellen ermöglichen. Die Analysenzahlen für die Nahrungsmittel sind dem Werke von J. KÖNIG, „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel", entnommen. Als Stichtag für die Preise gilt der 1. Februar 1931.

Übersicht über Calorien, Zusammensetzung und Preis einiger Nährpräparate.

Präparat aus	Name	Preis/*kg*	*Cal./kg*	Wasser	Organische Substanz	Eiweiß	Fett	Kohlenhydrate	Asche
Fleischeiweiß	Somatose	50,40	3414	10,91	83,00	80,17	2,13		6,09
	Tropon	15,20	3727	8,41	90,64	90,57	0,15	–	0,87
Pflanzeneiweiß	Aleuronat	5,00	3576	8,53	90,58	82,07	0,51	4,0	0,87
Milcheiweiß	Sanatogen	32,00	3556	8,82	85,61	80,87	0,89	3,85	5,57
	Plasmon	9,50	3228	11,94	80,52	70,12	0,67	9,73	7,54
Kohlenhydrat	KUFEKES Kindermehl	4,50	3553	8,37	90,94	13,24	1,69	74,47	2,23
Mischnährpräparat	Infantina	7,50	4279	4,27	92,21	21,88	9,61	60,72	3,52

Für M. 1,– erhielt man am 1. Februar 1931:

Somatose	67,7 *Cal.*	Plasmon	340,0 *Cal.*	Eier	490,0 *Cal.*
Tropon	245,2 „	KUFEKES Kindermehl	790,0 „	Milch	1955,0 „
Aleuronat	715,2 „	Infantina	570,5 „	Schokolade	1581,0 „
Sanatogen	111,1 „	Schweinefleisch	1859,0 „	Butter	2420,0 „

Übersicht über Calorien, Zusammensetzung und Preis einiger Nahrungsmittel.

	Preis/*kg* M.	*Cal./kg*	Wasser %	Eiweiß %	Fett %	Kohlenhydrate %	Asche %
Kalbfleisch, mager	2,80	1235	78,84	19,86	0,82	–	0,50
Hammelfleisch, halbfett	2,80	3227	75,99	17,11	5,77	–	1,33
Schweinefleisch, fett	2,00	3717	47,40	14,54	37,34	–	0,72
Kabeljau	1,10	731	81,85	16,72	0,30	–	1,82
Hühnerei	3,69	1723	73,63	12,55	12,11	0,55	1,12
Kuhmilch	0,32	616	87,52	3,36	3,49	4,96	0,67
Butter	3,16	7646	12,83	0,99	83,30	0,78	2,10
Quark	1,00	992	63,78	25,98	4,58	3,07	2,59
Roggenbrot	0,37	2125	39,70	6,43	1,14	51,24	1,49
Kartoffeln	0,07	914	74,93	1,99	0,15	21,84	1,09
Kohlrüben	0,16	183	88,88	1,39	0,18	8,81	0,74
Weißkohl	0,18	199	90,11	1,83	0,18	5,50	1,18
Äpfel	0,70	559	84,37	0,30	–	14,71	0,42
Kakao, teilweise entfettet	1,80	3062	5,54	20,33	28,35	39,54	6,24
Schokolade	2,80	4428	1,59	6,27	22,20	68,68	2,26

Literatur: A. ALBU, Nährpräparate in Real-Enzyklopädie der gesamten Heilkunde. Herausgegeben von EULENBURG, Berlin und Wien 1911. – J. BLOCK, Blut als Nahrungsmittel, unsere Ernährung und der hohe Wert der Eiweißkörper des Blutes. Bonn 1915. – HAGER, Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. II, 1927. – G. KLEMPERER, Über künstliche Nährpräparate im Handbuch der Ernährungstherapie und Diätetik. Herausgegeben von E. v. LEYDEN, 2. Aufl., Bd. I, Leipzig 1903. – J. KÖNIG, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4. Aufl., Berlin 1903. – SKUTETZKY und STARKENSTEIN, Die neueren Arzneimittel und die pharmakologischen Grundlagen ihrer Anwendung in der ärztlichen Praxis. Berlin 1914. – O. LANGE, Chemisch-technische Vor-

schriften. Bd. II, 3. Aufl. [1925]. — LANGSTEIN und L. F. MEYER, Säuglingsernährung und Säuglingsstoffwechsel. 2. Aufl., Wiesbaden 1914 — v. NOORDEN und SALOMON, Allgemeine Diätetik. Berlin 1920, J. Springer. — H. THOMS, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. Bd. III, 1, Wien und Berlin 1925.

O. Gerngroß und *H. Konitz.*

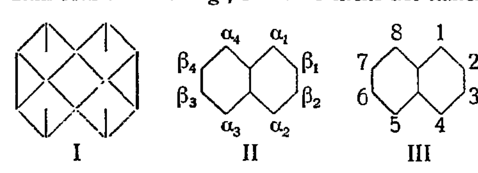
Naipin (*Geigy*), aus Hundekot hergestellt, dient zum Beizen der Blößen in der Gerberei, ähnlich wie Oropon und Polyzim (Bd. V, 623). *Ristenpart.*

Najosil (DR. BRUNNENGRÄBER G. M. B. H., Schwaan in Mecklenburg) ist eine Jodkieselsäureverbindung gegen Arteriosklerose, Gicht und rheumatische Erkrankungen. In Ampullen und in Syrupform. *Dohrn.*

Naphthalin, $C_{10}H_8$, ist ein aromatischer Kohlenwasserstoff, nebenstehender Konstitutionsformel entsprechend.

Geschichtliches. Naphthalin wurde 1819 von GARDEN im Destillat des Steinkohlenteers aufgefunden, von KIDD 1821 (BERZELIUS' Jahrber. Chem. 3, 186) aus dem Teer isoliert, indem er ihn durch ein glühendes Eisenrohr leitete, und benannt. FARADAY ermittelte 1826 seine empirische Zusammensetzung, und E. ERLENMEYER schlug 1866 (*A.* **137**, 346 [1866]) die Konstitutionsformel vor, derzufolge der Kohlenwasserstoff als ein aus 2 Benzolkernen in o-Stellung zusammengeschweißtes Gebilde erscheint. C. GRAEBE brachte scharfsinnig erdachte Beweise für diese Auffassung (*B.* **1**, 36 [1868]; *A.* **149**, 1 [1869]). Das chemische Verhalten des Naphthalins wurde zuerst von LAURENT genauer erforscht, während die technische Gewinnung aus Teer, wie sie auch heute noch im wesentlichen stattfindet, von H. VOHL angegeben wurde (*Journ. prakt. Chem.* **102**, 29 [1867]).

Die Konstitutionsformel des Naphthalins kann durch Ab- und Aufbaureaktionen bewiesen werden. Von ersteren ist am einleuchtendsten und klarsten die folgende: 1-Nitronaphthalin gibt bei der Oxydation mit Chromsäure eine 3-Nitrophthalsäure, die auch bei der direkten Nitrierung von Phthalsäure entsteht. 1-Aminonaphthalin, das Reduktionsprodukt obigen Nitronaphthalins, liefert bei der Oxydation Phthalsäure. Bei diesen beiden Oxydationsprozessen sind mithin 2 verschiedene Benzolkerne abgebaut worden. Sie müssen also im Molekül vorhanden gewesen sein (C. GRAEBE, *Arch. Sciences physiques nat., Genève* **3**, 27 [1880]). In welcher Weise die Bindungen innerhalb des Moleküls des Naphthalins angeordnet sind, bzw. wie man am zweckmäßigsten seine Reaktionen auf dem Papier zum Ausdruck bringt, soll hier nicht des näheren auseinandergesetzt werden. Doch sei das Naphthalinschema (I) von E. BAMBERGER (*A.* **257**, 1 [1890]) erwähnt, das er in klassischen Untersuchungen begründet hat, sowie an die J. THIELEsche Theorie der Partialvalenzen erinnert, die mit Erfolg auf das Naphthalin angewendet wurde (*A.* **306**, 136 [1899]). In der älteren Literatur wird zur Bezeichnung der Stellungsisomeren das Schema (II) gebraucht, in der neueren das Schema (III), das hier ausschließlich zur Anwendung kommen soll.



Eigenschaften. Naphthalin bildet weiße Krystallmassen oder dünne, rhomboidale Blättchen. Durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man es in monoklinen Prismen. (Über die Krystallstruktur s. W. U. BRAGG, Ztschr. für Physik **45**, 194; *Proceed. Roy. Soc. London* **125**, 542.) Der Geruch der nicht völlig reinen Verbindung ist charakteristisch, durchdringend und anhaftend, der der sorgfältig gereinigten Substanz viel weniger intensiv und unangenehm, der Geschmack beißend. *Schmelzp.* 80,1°; E_p 79,6—79,8°; Kp_{760} 217,96°; Kp_{400} 191°; D_4^{22} 1,168; D_{25}^{85} 1,0070. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck 1233,6 *Cal.*, bei konstantem Volumen 1237,5 *Cal.* Naphthalin sublimiert leicht und ist mit Wasser- und Alkoholdampf sowie mit den Dämpfen leichter Teeröle flüchtig. Es verdampft langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, in ammoniakhaltiger Atmosphäre schneller als in reiner Luft und in Wasserstoff. Es verbrennt mit stark leuchtender Flamme und unter gewaltiger Rußentwicklung an der Luft. 100 Tl. Alkohol lösen bei 15° 5,29 Tl., beim *Kp* beliebige Mengen Naphthalin.

Die Löslichkeit in Benzol, Toluol, Xylol zeigt folgende Zusammenstellung:

100 Tl. Benzol		100 Tl. Toluol		100 Tl. Xylol	
0°	30,02 Tl.	0°	23,5 Tl.	0°	18,92 Tl.
9,2°	38,57 „	9,2°	31,26 „	13°	31,77 „
15,6°	45,8 „	24°	56,5 „	24°	48,02 „
21°	59,25 „	33°	77,1 „	33°	67,05 „
31°	85,5 „	41°	104,45 „	41°	90,06 „
50° beliebig				60° beliebig.	

(P. SCHLÄPFER, *Helv. chim. Acta* **10**, 38; F. H. RHODES, *Ind. engin. Chem.* **19**, 414.)

Bei 15,6° lösen 100 Tl. Cumol 30,1 Tl., 90%iges Handelsbenzol 43,2 Tl., Solventnaphtha 31,72 Tl., ein Gemisch von 50 Tl. Benzol und 50 Tl. Toluol 39,8 Tl., von 30 Tl. Benzol und 70 Tl. Toluol 37,20 Tl., 50%iges Handelsbenzol 31,8 Tl., Petroläther (0,672) 16,9 Tl., Kreosotöl (1,03 mit 8% Phenolen) 9,65 Tl. und schweres Teeröl 8,9 Tl. (J. F. SMITH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **1902**, 1225).

Naphthalin ist fast unlöslich in kaltem Wasser, bei 0° 0,019 *g* in 1000 *g*, bei 25° 0,030 *g* in 1000 *g*, etwas leichter in heißem Wasser, so daß sich die Flüssigkeit beim Erkalten milchig trübt, leicht bei Gegenwart von desoxycholsaurem Natrium (WIELAND und SORGE, *Ztschr. physiol. Chem.* **97**, 1). Über Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Toluol s. C. L. SPEYERS, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 1239, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Hexan A. ETARD, *Bull. Soc. chim. France* [3] **9**, 86, in Tetralin, Dekalin G. WEISSENBERGER, *Ztschr. angew. Chem.* **40**, 776, in organischen Lösungsmitteln allgemein H. L. WARD, *Journ. physical Chem.* **30**, 1316. Von flüssigem Kohlendioxyd wird der Kohlenwasserstoff wenig, von flüssigem Schwefeldioxyd leicht (mit grünlich-gelber Farbe) gelöst. Äther, Essigsäure, Fette und flüchtige Öle, Phenole u. s. w. nehmen ihn in großer Menge auf. Andererseits ist Naphthalin im geschmolzenen Zustande selbst ein gutes Lösungsmittel, z. B. für Schwefel, einige Schwefelmetalle, Phosphor und viele organische Körper, z. B. Indigo.

Von den chemischen Umsetzungen des Naphthalins können hier nur einige wenige herausgegriffen werden. Chlor bildet in der Kälte Additionsprodukte mit 2 und 4 Atomen *Cl*, während in der Hitze zunächst 1-Chlornaphthalin entsteht. Brom liefert, als Natriumhypobromit angewandt, Naphthalintetrabromid, $C_{10}H_8Br_4$, direkt erst 1-Bromnaphthalin, dann 1,4-Dibromnaphthalin und andere Substitutionsprodukte. Die Nitrierung führt je nach den Versuchsbedingungen zum 1-Nitro-, 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin; bei Gegenwart von Quecksilber können auch Nitronaphthole gebildet werden (R. WOLFFENSTEIN und O. BÖTERS, *D. R. P.* 194883). Erwähnt sei, daß man Naphthalin auch direkt amidieren kann. Erhitzt man es nämlich mit Natriumamid (und Phenol) auf 200°, so erhält man 1-Naphthylamin und 1,5-Naphthylendiamin (F. SACHS, *B.* **39**, 3023 [1906]). Die Sulfurierung führt zu den technisch äußerst wichtigen Mono-, Di- und Trisulfosäuren sowie zu Sulfonen. Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (F. BEILSTEIN und A. KURBATOW, *A.* **202**, 215) liefert Phthalsäure, mit Permanganat Phthalsäure neben Phenylglyoxyl-o-carbonsäure (Phthalonsäure) (J. TSCHERNIAC, *D. R. P.* 79693, 86914; *B.* **31**, 139; GRAEBE und TRÜMPY, *B.* **31**, 370; F. ULLMANN, *B.* **36**, 1805; vgl. G. HELLER, *B.* **45**, 674). Völlig glatt verläuft die Oxydation zu Phthalsäure mit Chromsäure (technisch unter elektrolytischer Regeneration des Chromisalzes), mit Schwefeltrioxyd bei Gegenwart von Quecksilbersalzen (*BASF, D. R. P.* 91202; F. WINTELER, *Chem.-Ztg.* **32**, 602) oder mit Luft bzw. Sauerstoff und Vanadiumoxyd als Katalysator bei 440—480° (A. WOHL, *D. R. P.* 379822; CONOVER und GIBBS, *A. P.* 1284888, 1285117; *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 160; *BASF, Schw. P.* 88189), worüber unter Phthalsäure eingehende Angaben sich vorfinden. Alle 3 Verfahren werden technisch ausgeführt, doch scheint, daß in neuester Zeit der katalytischen Methode, obwohl sie reinstes Naphthalin als Ausgangsmaterial bedingt, der Vorzug gegeben wird (vgl. auch *I. G., D. R. P.* 441163; *Nationale, F. P.* 646263, 648163; SELDON COMP., *A. P.* 1689860; *I. G., E. P.* 272557; BARRETT COMP., *A. P.* 1489741; BISHOP und SACHS, *Ind. engin. Chem.* **1926**, 1331; E. B. MAXTED, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, T 101). Ein oft beobachtetes Oxydationsprodukt des Naphthalins ist ferner das α-Naphthochinon, s. d. S. 853.

Von den Hydrierungsprodukten des Naphthalins seien das Tetra- und Dekahydronaphthalin erwähnt (s. d. S. 785). Einwirkung von Quecksilberacetat s. O. DIMROTH, *Chem. Ztrlbl.* **1901**, I, 454; *B.* **35**, 2035 [1902]. Kondensation mit Ölsäure und *konz.* Schwefelsäure s. E. TWITCHELL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **22**, 25 [1896]. Ein Derivat des Naphthalins ist auch das Perylen, s. d. Mit Apo- und Desoxycholsäure gibt Naphthalin eigenartige Additionsprodukte (BOEDECKER, *B.* **53**, 1852), desgleichen besonders charakteristische mit zahlreichen aromatischen Nitroverbindungen, so mit Di- und Trinitrobenzolen und -toluolen, mit Pikrylchlorid, Dinitrochlorbenzol, Dinitrophenol, Dinitranilin u. s. w. (E. HERTEL, *A.* **451**, 179; C. A. BÜHLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 3168; **52**, 1939). Das Pikrat, aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehend, krystallisiert in goldgelben, bei 149° schmelzenden Nadeln, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, die durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt werden.

Naphthalin wirkt antiseptisch. Es hemmt die Entwicklung von Schimmelpilzen und tötet sie in kurzer Zeit, desgleichen Hefepilze und Schizomyceten. Niedere Tiere, wie Motten und anderes Ungeziefer, werden von ihm vertrieben und vernichtet, desgleichen Krätzemilben (s. E. FISCHER, Berl. klin. Wochenschr. **1881**, Nr. 48; ferner La Naphthaline en médicine et en agriculture, Paris [E. Lerome] et Strassbourg [K. J. Trübner] 1882).

Vorkommen und Bildung. Naphthalin findet sich in manchen ätherischen Ölen (Nelkenstielöl, Storaxrindenöl) (v. SODEN und W. ROJAHN, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 1117). Es bildet sich oft, wenn organische Substanzen (Alkohol, Äther, Essigsäure, Campher u. s. w.) hoher Überhitzung ausgesetzt werden. Am wichtigsten erscheint sein Entstehen durch Polymerisation von Acetylen bei hoher Temperatur. Bei dieser von M. BERTHELOT aufgefundenen Reaktion bildet sich zunächst Benzol, das sich weiterhin mit Acetylen zu Styrol und Naphthalin kondensiert:

$$3\,CH\vdots CH \rightarrow C_6H_6;\; C_6H_6 + CH\vdots CH \rightarrow C_6H_5\cdot CH : CH_2;\; C_6H_5\cdot CH : CH_2 + CH\vdots CH \rightarrow C_{10}H_8.$$

Deshalb erhält man Naphthalin auch, wenn man Benzoldämpfe mit Acetylen zusammen durch glühende Röhren leitet. Das Acetylen kann durch Äthylen ersetzt werden, weil dieses bei hoher Temperatur in Acetylen und Wasserstoff zerfällt. Auch die Überhitzung von Toluol, Xylol und Cumol gibt Naphthalin, wie BERTHELOT in ausführlichen Arbeiten gezeigt hat, desgleichen die des Cyclo- und Dicyclopentadiens (M. WEGER, *Ztschr. angew. Chem.* **22**, 338 [1909]). Als Endprodukte dieser pyrogenen Zersetzungen beobachtet man stets außer Naphthalin Benzol, Anthracen, Phenanthren, Chrysen u. s. w., sowie Methan, Acetylen und Äthylen. Diese Reaktionen erklären das Vorkommen des Naphthalins im Steinkohlenteer und geben einen Anhaltspunkt, in welcher Weise sich der Aufbau des Naphthalins und anderer kondensierter Verbindungen durch trockene Destillation von Naturprodukten, namentlich den Steinkohlen, aus primären Zersetzungsprodukten vollziehen kann. Für gewöhnlich enthält der Steinkohlenteer 5 bis höchstens 10% Naphthalin. Da die Zersetzung der Braunkohle und des Holzes durch Hitze eine viel niedrigere Temperatur als die der Steinkohle erfordert, so ist auch der Gehalt des Braunkohlenteers und des Holzteers an Naphthalin viel geringer als der des Steinkohlenteers. Im ersteren wurde das Naphthalin unter anderen von G. SCHULTZ und K. WÜRTH (*Journ. f. Gasbel.* 48, 203; *Chem. Ztrlbl.* **1905**, I, 1444) und F. HEUSLER (*B.* **25**, 1677 [1892]; *B.* **30**, 2744 [1897]; vgl. auch F. HLAWATHY, *D. R. P.* 51553), im letzteren von THENIUS (*Dinglers polytechn. Journ.* **175**, 311 [1865]) und A. ATTERBERG (*B.* **11**, 1222 [1878]) beobachtet. Auch im Petroleumgasteer (W. RUDNEW, *Dinglers polytechn. Journ.* **239**, 71 [1881]) und Naphthateer (N. LJUBAWIN, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **31**, 358; *Chem. Ztrlbl.* **1899**, II, 118) fand man den Kohlenwasserstoff, dagegen nicht im Schieferteer (HEUSLER, a. a. O.). Er findet sich ferner im Erdöl von Burmah (Rangoon) (M. WARREN und H. STORER, *Journ. prakt. Chem.* **102**, 441 [1867]) und Borneo. Hier verdankt man sein Vorkommen wohl Druckdestillationen, die im Erdinnern stattgefunden haben; denn man kann durch Überhitzen von Erdölrückständen leicht Naphthalin erhalten, Versuche, die zum Teil in großem Maßstab ausgeführt worden sind (A. LETNY, *B.* **11**, 1210 [1878]; *Dinglers polytechn. Journ* **229**, 353 [1879]; A. NIKIFOROW, *Chem.-Ztg.* **20**, 8 [1896]). Auch Terpentinöl (G. SCHULTZ, *B.* **9**, 548 [1876]; **10**, 116 [1877]) gibt beim Überhitzen Naphthalin, desgleichen Kolophonium bei der Destillation über Zinkstaub (G. CIAMICIAN, *B.* **11**, 269 [1878]). Schließlich entsteht es auch beim Erhitzen von Metallcarbiden mit Metallhydroxyden (C. S. BRADLEY und C. B. JACOBS, *D. R. P.* 125 936). Vorkommen im Stuppfett s. G. GOLDSCHMIEDT und M. v. SCHMIDT, *Monatsh. Chem.* 2, 1 [1881].

Darstellung. Die Gewinnung des Naphthalins aus dem Steinkohlenteer, dem einzigen Rohstoff, der für technische Zwecke in Betracht kommt, sowie die Reindarstellung werden unter Steinkohlenteer ausführlich behandelt werden.

Gewinnung in der Kokerei s. Bd. VI, 655.

Analytisches. Zum Nachweis von Naphthalin kann die Überführung in Fluorescein dienen (N. SCHOORL, *Chem. Ztrlbl.* **1904**, II, 1258). Trägt man in eine Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs völlig trockenes Aluminiumchlorid ein und erwärmt es, so färbt sich die Lösung beim Beginn der Chlorwasserstoffentwicklung intensiv grünblau (H. SCHWARZ, *B.* **14**, 1532 [1881]).

Prüfung. Man verlangt heutzutage nahezu chemische Reinheit vom Naphthalin. Es soll rein weiß sein, bei 80° schmelzen und bei 217–218° unter 760 *mm* Barometerstand sieden. Statt des *Schmelzp.* wird nach Übereinkommen der Erstarrungspunkt bestimmt, u. zw. im sog. A. A. SHUKOWschen Apparat (*Chem.-Ztg.* **25**, 1111 [1901]) mit einem in $^1/_{10}$-Grade eingeteilten Thermometer. Diese Methode ist sehr scharf, und die Angaben verschiedener Beobachter weichen kaum um $^1/_{10}{}^0$ voneinander ab. Das Naphthalin muß ohne Rückstand flüchtig sein und sich in Petroläther völlig klar und rückstandlos lösen. Es soll keine nennenswerte Menge Öl enthalten. Wenn man es in dünnes Fließpapier einschlägt, so daß man ein Päckchen von 10 *cm* Länge und 7 *cm* Breite erhält, und dieses 10′ bei Zimmertemperatur einem Druck von 150 *Atm.* aussetzt, so darf das Papier, wenn überhaupt, nur wenige Ölflecke zeigen, die höchstens ein oder 2 Lagen des Papiers durchdringen dürfen. Beim Erwärmen des Naphthalins mit der gleichen Menge reiner *konz.* Schwefelsäure bis zur Lösung darf die Säure nur rosa, bei 180° höchstens bräunlich werden. Bringt man 10 *g* des Kohlenwasserstoffs mit 22 cm^3 *konz.* Schwefelsäure in Lösung, verdünnt 10 cm^3 der Schmelze mit 25 cm^3 Wasser und kühlt auf 15° ab, so darf ein weiterer Zusatz von 25 cm^3 Wasser keine Trübung oder Ausscheidung hervorrufen. Das Naphthalin soll ferner farbbeständig sein, beim Lagern weder gelb, noch rosa werden. Stellt man eine Probe im Exsiccator über reine, nicht rauchende Salpetersäure, so soll sie mindestens $^1/_2{}^h$, besser 2^h farblos bleiben. Unreine Sorten nehmen bald Rosafärbung an. Nach einigen Stunden wird aber auch reinstes Naphthalin bei dieser Prüfung (infolge Nitrierung) gelb

Phenole weist man im Naphthalin nach, indem man 1–2 *g* mit 30 cm^3 verdünnter Natronlauge kocht. Versetzt man nach dem Abkühlen das Filtrat mit Salzsäure und Bromwasser, so erhält man bei Anwesenheit von Phenolen eine Trübung oder einen Niederschlag von Tribromphenol u. s. w. Chinolinbasen erkennt man durch Auflösen in *konz.* Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Alkalisieren des Filtrats und Dampfdestillation, wobei die Basen übergehen und sich durch ihren Geruch verraten. Sehr auffällig ist, daß selbst reinstes Handelsnaphthalin 0,25% Schwefel enthält, von dem es nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol (vgl. *E. P.* 260 129) oder nach der unter Tetralin angegebenen Methode zum größten Teil befreit werden kann. Der Schwefel wirkt bei der Hydrierung des Naphthalins als Kontaktgift (R. WILLSTÄTTER und D. HAFF, *B.* **45**, 1474 [1912]; WILLSTÄTTER und V. L. KING, *B.* **46**, 577 [1913]; KRÄMER, *B.* **34**, 1665).

Quantitative Bestimmung. Man löst bis zu 0,2 *g* Naphthalin in 30 cm^3 Äther auf, schüttelt die Lösung mit 50 cm^3 einer eingestellten wässerigen, etwa 0,05 *n*-Pikrinsäurelösung, dampft den Äther ab und läßt bis zur vollständigen Abscheidung des Pikrates stehen, saugt den Niederschlag ab und titriert nach dem Auswaschen mit Eiswasser mit $^n/_{10}$-*NaOH* unter Benutzung von Lackmus als Indicator zurück (G. HILPERT, *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 57; F. W. KÜSTER, *B.* **27**, 1101). Andere Variationen der Pikratmethode geben GLASER (*Gas- u. Wasserfach* **1920**, 1), MEZGER (ebenda, **1921**, 413), SCHLÄPFER und FLACHS (Monats-Bulletin d. Schweiz. Vereins von Gas- u. Wasserfachmänner **1928**, 8, 224, 250, 283; *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1843; **1929**, I, 1172), M. C. MATT (*Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 1471). Die Analysenmethode ist natürlich nur anwendbar, wenn keine anderen Verbindungen (Acenaphthen, Chrysen, Naphthole u. s. w.) zugegen sind, die gleichfalls Pikrate geben. Sie wird allgemein noch in verschiedenen Modifikationen angewandt, um das Naphthalin in Gasen (Leuchtgas, Kokereigas u. s. w.) zu bestimmen (vgl. Leuchtgas, Bd. **VII**, 349). Eine Oxydations- sowie eine Wasserbestimmungsmethode beschreiben CALCOTT, ENGLISH und DOWNING (*Chem. Ztrlbl.* **1924**, I, 1696). In Warenproben bestimmt man das Naphthalin meist erst, wenn man es durch Sublimation oder Destillation isoliert hat (vgl. *Lunge-Berl*, Bd. III, **3**, 248. Berlin 1923).

Anwendung. Am wichtigsten ist die Verwendung des Naphthalins zur Herstellung von Derivaten (s. Naphthalinabkömmlinge, S. 788), die in der Teerfarbenindustrie als Azokomponenten und auch anderswo eine große Bedeutung erlangt haben, ferner zur Fabrikation von Phthalsäureanhydrid, von Anthrachinon und Derivaten sowie in kleiner Menge für Trinitronaphthalin, einen Bestandteil der FAVIER-Sprengstoffe (Bd. **IV**, 710, 780). Über Kunstharze aus Naphthalin bzw. seinen Abkömmlingen s. Bd. **VII**, 8 ff.; über synthetische Gerbstoffe Bd. **V**, 686.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Versuche unternommen worden, Naphthalin durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid allein oder in Gegenwart von Alkylhalogeniden, Benzin, Äthylen, Propylen, Ölgasen, Crackgasen in flüssige Kohlenwasserstoffe überzuführen, die als Brennstoffe, Motortreibmittel, Schmieröle Verwendung finden sollen (F. FISCHER, *Chem. Ztrlbl.* **1919**, I, 584; *I. G., D. R. P.* 494 429; *F. P.* 628 440, 623 792, 626 865; *E. P.* 323 100, 273 665; SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE, *D. R. P.* 467 664; *Bayer, D. R. P.* 301 713, 302 531).

Technisch wichtig ist die Umwandlung von Naphthalin bzw. den bei seiner Herstellung abfallenden Naphthalinölen in Motortreibmittel durch Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck bei Gegenwart von Jod und Eisen als Katalysator (SPILKER und ZERBE, *E. P.* 277 974 ff., Bd. **VI**, 670). Das Verfahren ist in größerem Maßstabe von der GES. F. TEERVERWERTUNG schon durchgeführt worden.

Rohnaphthalin selbst dient in großen Mengen zur Fabrikation von Ruß (Bd. **VI**, 633). Es wird auch als Betriebsmittel für Explosionsmotoren verwendet, denen es in Form von Kugeln zugeführt wird (s. Motortreibmittel, Bd. **VII**, 722). Der zu erzielende Energieeffekt ist günstig, doch wirkt die lästige Sublimation etwas störend. Ob Vorschläge, Naphthalin im Gemisch mit Petroleum, Naphtha, Benzol, Alkohol, Aceton, Acetaldehyd als solche zu verwenden, mehr Erfolg zeitigen, ist fraglich (*D. R. P.* 370 339, *E. P.* 174 712, 180 287, 180 622, 193 934, 202 830, 205 070, *F. P.* 547 506, 559 607, 559 925, 560 909). Es ist ferner zum Brikettieren von Feinkohle als Ersatz des Pechs vorgeschlagen worden (J. BUSS & C. FOHR, *D. R. P.* 186 396).

Große Mengen von Naphthalin dienen in der Rauchwarenindustrie zum Konservieren von Fellen und Pelzen, beim Ausstopfen von Tierhäuten, im Haushalt zur Vertreibung von Ungeziefer aller Art (Motten) (E. TITSCHAK, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, III, 945; P. J. SALANVILLE, *F. P.* 506 878). Für Desinfektionszwecke wurde Naphthalin von PELOUZE vorgeschlagen, namentlich für Krankenzimmer; jetzt wird es noch in Abortanlagen verwendet. Mit etwas Nitrobenzol parfümiertes Naphthalin

(Salubrin) soll gleichen Zwecken dienen (*Chem.-Ztg.* **1905**, 850). Naphthalin in kolloidaler Lösung bzw. Suspension soll sich als Mittel gegen Pflanzenschädlinge (*D.R.P.* 377861) eignen. In der Sprengstoffindustrie verwendet man Naphthalin als Zusatz zu Flüssige-Luft-Sprengstoffen (Bd. **IV**, 790) und Ammoniumnitrat-Sprengstoffen (Dahmenit; Bd. **IV**, 781).

Erwähnt sei die Überführung von Naphthalin in Benzol durch katalytische Oxydation und nachfolgende katalytische Entcarboxylierung (*I. G.*, *Schw. P.* 126818).

Da im Steinkohlenteer etwa 5% Naphthalin enthalten sind, so könnten in Deutschland etwa 80000 *t* Naphthalin gewonnen werden (*B.* **49**, 252 [1916]), für die trotz der zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten kein genügender Absatz vorhanden wäre. Die Hauptmenge wird daher aus dem Mittelöl nicht isoliert und dieses verfeuert.

Statistisches. Über den Außenhandel des Deutschen Reiches mit Naphthalin gibt folgende Tabelle Aufschluß:

	Einfuhr 1910	Ausfuhr 1910	Einfuhr 1913	Ausfuhr 1913	Einfuhr 1928	Ausfuhr 1928	Einfuhr 1929	Ausfuhr 1929
Tonnen	4696	9229	5248	6151	4296	21 923	3643	18 025
Wert in 1000 M. .	58	156	65	64	65	348	46	325

Die Preise betrugen vor dem Weltkriege für Rohnaphthalin 30–75 M. für 1 *t*, für Reinnaphthalin 100–180 M., 1930 für Rohnaphthalin 100–110 M., für Rohnaphthalin-Warmpreßgut 140–150 M., und für Reinnaphthalin 220–240 M.

Literatur: G. LUNGE und H. KÖHLER, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks, Bd. I, Steinkohlenteer. Braunschweig 1912; Die Industrie des Steinkohlenteers. Berlin 1923. – P. E. SPIELMANN, The Constituents of coal tar. London 1924. *A. Krebser, Sielisch (G. Cohn).*

Hydrierte Naphthaline. Naphthalin lagert unter bestimmten Bedingungen 2–10 Atome Wasserstoff an, unter Bildung von Di-, Tetra-, Hexa- und Dekahydronaphthalin, von denen nur das Tetra- und Dekaderivat technisches Interesse haben. Über die Bildung der verschiedenen Hydrierungsprodukte und die diesbezüglichen Arbeiten s. G. SCHROETER, *A.* **426**, 4, sowie Katalyse, Bd. **VI**, 446.

Die technischen Verfahren benutzen die von SABATIER und SENDERENS (*Compt. rend. Acad. Sciences* **132**, 1237 [1901]) angegebene Reaktion der Hydrierung von Naphthalin mittels Wasserstoffs bei Gegenwart von *Ni* als Katalysator. Während diese Autoren ein Gemisch von H_2 und Naphthalindampf über den Katalysator leiteten (vgl. auch H. LEROUX, *Compt. rend. Acad. Sciences* **139**, 672 [1904]; *Ann. Chim.* [8] **21**, 458) und Tetra- oder Dekahydronaphthalin erhielten, erhitzte W. IPATIEW Naphthalin mit H_2 und *NiO* unter Druck, wobei er neben Tetra- auch Dekahydronaphthalin bekam (*B.* **40**, 1287 [1907]). Es ist das Verdienst von G. SCHROETER, diese Reaktion auf technisches Naphthalin übertragen zu haben. Das reine Naphthalin des Handels enthält etwa 0,25% *S* (F. FISCHER, *B.* **49**, 252), und dieser *S* vergiftet alsbald den *Ni*-Katalysator, so daß die Reduktion schnell zum Stillstand kommt. G. SCHROETER zeigte, daß, um technisches Naphthalin der katalytischen *H*-Aufnahme zugänglich zu machen, es im geschmolzenen Zustande mit kleinen Mengen von Natrium behandelt und dann durch Abdestillieren im Vakuum gereinigt werden muß (*D. R. P.* 299012/3, 324861/3, TETRALIN G. M. B. H., Berlin).

Ähnliche Reinigungsverfahren waren übrigens schon in der Erdölindustrie und der Raffination des Leinöls behufs Härtung bekannt (PITT-Verfahren der PARAGON OIL CO., FRASCH-Verfahren der STANDARD OIL CO., *D. R. P.* 160717 von CH. DEICHLER und R. LESSER). H. HEINRICH FRANCK und K. H. WIMMER schlugen für die Reinigung des Naphthalins nicht mehr sehr aktiven *Ni*-Katalysator vor. In Anlehnung an das *D. R. P.* 79505 kann wasserfreies Aluminiumchlorid verwendet werden, und im *F. P.* 602408 [1924] ist Sulfochloressigsäure vorgeschlagen, Verfahren, die ohne technisches Interesse sind. Eine gewisse Bedeutung könnte vielleicht das von R. WEISSGERBER und CHR. SEIDLER (*B.* **60**, 2088) angegebene Verfahren haben, wonach das im Rohnaphthalin enthaltene Thionaphthen durch Behandeln mit Ätzkali unter Druck als Thiokresolkali entfernt wird (*D. R. P.* 483759, GES. FÜR TEERVERWERTUNG). Auch die im *F. P.* 655230 [1928] der *I. G.* angeführte Methode hat vielleicht Interesse. Darnach wird Rohnaphthalin mit Molybdänsulfid, das auf aktiver Kohle niedergeschlagen ist, mit H_2 bei 300° und 50–100 *Atm.* behandelt und vom Schwefel befreit. Ob die Reinigung des Naphthalins vom *S* überhaupt notwendig ist, erscheint nach dem *F. P.* 683070 von J. VARGA (s. u.) fraglich.

Technische Herstellung. Diese ist von G. SCHROETER angegeben, von v. GWINNER und SCHRAUTH in den Tetralinwerken Rodleben bei Roßlau a. d. Elbe, mit Unterstützung von bedeutenden Summen, die das Deutsche Reich während des Krieges zur Verfügung gestellt, auf großen Maßstab übertragen und von HAUSAMANN in der technischen Durchführung zu hoher Vollendung gebracht worden. Als Ausgangsqualität wird das Rohnaphthalin-Warmpreßgut (*Schmelzp.* 79°) und neuerdings mit Natronlauge entphenoliertes Rohnaphthalindestillat (Fraktion vom *Schmelzp.* 78,6—79°), welches nach den Verfahren von A. und G. SPIELKER (GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG M. B. H., Duisburg-Meiderich) gewonnen wird, verwendet. Das Rohnaphthalin wird unter Zusatz von 0,8—1,0% Natrium unter intensivem Rühren in Autoklaven auf 170° erhitzt und dann über dem Natrium unter vermindertem Druck abdestilliert. Durch die Einwirkung des Natriums werden die Schwefelverbindungen im Naphthalin vollkommen abgeschieden und verbleiben bei der Vakuumdestillation im Naphthalinpech. Das Naphthalindestillat ist nach dieser Behandlung so rein, daß die Hydrierung glatt vonstatten geht.

Die Hydrierung erfolgt in Autoklaven von etwa 4 *m* Höhe und 2 *m* Durchmesser, die mit gewölbten Böden und besonderen Rührwerken sowie mit Hochdruckwasserheizung versehen sind und etwa 10 m^3 Inhalt haben. Das absolut entschwefelte und so vorgereinigte Naphthalin wird im flüssigen Zustande eingesaugt. Als Katalysator dient eine aus den Metallen Nickel, Mangan, Kupfer und Kobalt zusammengesetzte Mischung, die durch Fällen einer Lösung der Sulfate der betreffenden Metalle mittels Sodalösung, Filtrieren und Auswaschung der Fällung in Filterpressen, Trocknung und Feinmahlung des Rückstandes hergestellt wird. Die Reduktion der Metallcarbonatmischung erfolgt entweder in speziell eingerichteten, rotierenden Reduktionsöfen oder direkt im Hydrierautoklaven über Naphthalin bei 180—200°. Der Katalysator kann, wenn stets für reines Naphthalin gesorgt wird, 30—40mal benutzt werden. Die Katalysatoren aus Reinnickel oder Nickel auf fein gepulverten, indifferenten Trägern führen leicht über die Tetrahydrierstufe zur Dekastufe, während die gemischten Katalysatoren, unter den gegebenen Bedingungen, bei der Tetrastufe mit der Wasserstoffanlagerung anhalten.

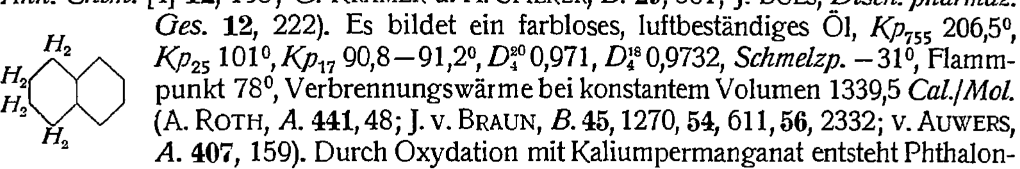
Die Hydrierung des Naphthalins zum Tetrahydronaphthalin erfolgt bei 180° unter 15 *Atm.* Wasserstoffdruck. Die Reduktion verläuft stark exotherm. Die freiwerdende Wärme muß durch indirekte Wasserkühlung abgeführt werden, damit die Hydriertemperatur 260° nicht übersteigt. Bei dieser Temperatur findet sonst Dehydrierung statt. Eine Charge von 5000 *kg* Naphthalin hydriert sich in 2—3^h. Zur Hydrierung von 1000 *kg* Naphthalin sind in der Praxis 380—400 m^3 Wasserstoff erforderlich. Sobald die Umwandlung in Tetrahydronaphthalin beendet ist, wird kein Wasserstoff mehr angelagert. Das Hydrierprodukt wird dann im Vakuum abdestilliert, wobei der Katalysator im Rührautoklav zurückbleibt. Es wird sofort eine neue Charge von 5000 *kg* eingesaugt, auf 180° unter 15 *Atm.* Wasserstoff erhitzt und hydriert. Auf diese Weise können 30—40 Chargen hydriert werden, ohne daß die Autoklaven geöffnet werden müssen.

Die Herstellung von Dekahydronaphthalin erfolgt in zylindrischen Autoklaven mit trichterförmigen Böden und Hochdruckwasserheizung. Es werden etwa 3000 *kg* Tetrahydronaphthalin mit 30 *kg* Katalysator entweder von derselben Zusammensetzung wie bei der Naphthalinhydrierung oder aus Reinnickel bzw. Kieselgurnickel unter Vakuum in die Autoklaven eingefüllt und 30—40 *Atm.* Wasserstoffdruck angewendet. Die ständige innige Durchmischung des Katalysators mit dem Tetrahydronaphthalin und Wasserstoff erfolgt mittels einer Wasserstoffgas-Umwälzpumpe, die unter dem gleichen Druck wie die Autoklaven steht. Die Umlaufpumpe entnimmt den Wasserstoff dem oberen Ende des Autoklaven und drückt ihn am unteren tiefsten Ende wieder ein. Durch diesen ununterbrochenen Wasserstoffumlauf wird ein Absetzen des Katalysators vermieden und die restlose Hydrie-

rung des Tetrahydronaphthalins zu Dekahydronaphthalin erreicht. Zur Hydrierung sind etwa 220–240° bei 30–40 *Atm.* Wasserstoffdruck und etwa 10–12^h^ erforderlich. Nach vollendeter Hydrierung wird der Autoklaveninhalt mitsamt dem fein verteilten Katalysator in eine Destillationsretorte gedrückt und dort unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Katalysator verbleibt in der Destillationsretorte, wird wieder mit etwa 3000 *kg* Tetrahydronaphthalin angerührt und diese Charge zurück in die Hydrierautoklaven gesaugt. Der Katalysator ist etwa 30mal verwendbar. In der Praxis berechnet man den Verbrauch an Wasserstoff zur Hydrierung von 1000 *kg* Tetrahydronaphthalin zu Dekahydronaphthalin auf 600–700 m^3. Der Seitenring des Naphthalins läßt sich leicht hydrieren und bildet das Tetrahydronaphthalin; der Benzolkern des Naphthalins hingegen nur unter schwierigeren technischen Bedingungen.

Nach dem *D. R. P.* 473 457 der Co. de Produits Chimiques et Electrométallurgiques Alais, Froges et Camargue sollen 1000 Tl. Rohnaphthalin, 70 Tl. Kieselgur, 27 Tl. *Na*, 93 Tl. *K* bei einem Wasserstoffdruck von 15 *Atm.* bei 230° unter Rühren innerhalb 2h 95% Tetrahydronaphthalin liefern. Das Verfahren dürfte wegen des hohen Verbrauchs an *K* zu teuer sein. Nach dem *F. P.* 683 070 [1929] von J. Varga soll Rohnaphthalin innerhalb 1′ auf 460° erhitzt und nach Zusatz von 4% *S* und von 2% Molybdänsäure unter 120 *Atm.* H_2-Druck sich hydrieren lassen, wobei 49% Dekahydro- und 44% Tetrahydronaphthalin erhalten werden. Da das Verfahren mit Rohnaphthalin arbeitet, so dürfte es, falls die apparativen Schwierigkeiten überwunden, besonders für die Verarbeitung von Naphthalinölen auf flüssige Brennstoffe Interesse haben, vorausgesetzt, daß diese letzten viel höher bewertet werden als die Naphthalinöle.

Tetrahydronaphthalin, Tetralin, findet sich im Steinkohlenteer (Berthelot, *Ann. Chim.* [4] **12**, 195; G. Krämer u. A. Spilker, *B.* **29**, 561; J. Boes, *Dtsch. pharmaz. Ges.* **12**, 222). Es bildet ein farbloses, luftbeständiges Öl, Kp_{755} 206,5°, Kp_{25} 101°, Kp_{17} 90,8–91,2°, D_4^{20} 0,971, D_4^{18} 0,9732, *Schmelzp.* –31°, Flammpunkt 78°, Verbrennungswärme bei konstantem Volumen 1339,5 *Cal./Mol.* (A. Roth, *A.* **441**, 48; J. v. Braun, *B.* **45**, 1270, **54**, 611, **56**, 2332; v. Auwers, *A.* **407**, 159). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Phthalonsäure, Phthalsäure, ev. Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (J. v. Braun, *D. R. P.* 405 459).



Substituierte Tetralinderivate wurden eingehend von G. Schroeter, *A.* **426**, 17 ff. untersucht. Alle Substituenten treten in den aromatischen Kern. Die Nitrierung führt je nach den Bedingungen zu 1- und 2-Nitro-, 1,2- und 1,3-Dinitrotetralin (Tetralin-Gesellschaft, *D. R. P.* 299 014), die Sulfurierung zu vorwiegend Tetralin-2-sulfosäure (*D. R. P.* 336 615), die als Zusatz zur Benzitseife (Bd. **III**, 512) dient. Über weitere Derivate s. G. Schroeter, *A.* **426**, 19; Tetralin-Gesellschaft, *D. R. P.* 333 157, 299 603; *Riedel, D. R. P.* 417 927. Tetralin ist giftig (stärker als Dekalin); über die physiologische Wirkung s. J. Seppert, *Dtsch. med. Wchschr.* **52**, 1086, Nachweis von Tetralin z. B. in Benzin s. Formanek, *Chem.-Ztg.* **52**, 325; R. Hueter, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, II, 976.

Verwendung. Tetralin ist ein ausgezeichnetes Lösungs-, Extraktions- und Verdünnungsmittel für Fette, Öle, Harze und Lacke (Tetralin G. m. b. H., *D. R. P.* 320 807; Schrauth, *Farben Ztg.* **30**, 1506) und findet deshalb Verwendung in der Schuhcreme- und Bohnermasseindustrie, in der Lackfabrikation (M. de Keghel, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, IV, 166; E. O. Rasser, *Chem. Ztrlbl.* **1922**, II, 459; *Riedel, D. R. P.* 425 511), sowie neuerdings zur Verhütung der Abscheidung von Naphthalin im Leuchtgas (s. d. Bd. **VII**, 333). In der Textilindustrie werden beträchtliche Mengen von Tetralin zur Herstellung von Emulsionen, Wasch- und Beuchölen verwendet. Auch für Schädlingsbekämpfung ist Tetralin vorzüglich geeignet. Produktion und Verbrauch dürften in Deutschland etwa 3000 *t* jährlich betragen.

Tetralin diente während des Krieges in Deutschland als Heiz- und Treibmittel in der Marine, ist aber für diesen Zweck jetzt durch die viel billigeren Dieselmotoröle völlig ersetzt worden. Auch als Zusatz zu Motortreibmitteln, z. B. 47 Tl. Benzol, 20 Tl. Tetralin, 27 Tl. Alkohol (Reichskraftstoff Tetralitbenzol, G. Kuhn, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, I, 799; Tetralin G. m. b. H., *D. R. P.* 302 488, 351 005), dürfte es aus Preisrücksichten z. Z. kaum Verwendung finden.

Tetralin wurde vorgeschlagen als Extraktionsmittel für Ölschiefer und Braunkohle (E. Berl, *Brennstoff-Chem.* **7**, 149), bei der Kohlehydrierung (*I. G., E. P.* 309 229), als Regenerationsmittel für Kautschuk (M. J. Fessler, *A. P.* 1 626 800), im Gemisch mit Pyridin- und Chinolinbasen als Insekten-

vertilgungsmittel (J. KREIDEL, Ö. P. 100 216, 102 956), zur Reinigung von Anthracen (Bd. I, 483, sowie D. R. P. 301 651, 472 183 der DEUTSCHEN HYDRIERWERKE A. G.).

Die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd werden als Harze und Schmieröle (*Agfa*, *D. R. P.* 305 575, 333 060, 334 710), mit Alkylhalogeniden (und Sulfurierung) als Emulgiermittel (TETRALIN-GESELLSCHAFT, *D. R. P.* 319 799), mit Butadien und Aluminiumchlorid als Lacke (*F. P.* 676 508) vorgeschlagen. Chlorierte Tetraline sollen als Gerbstoffe (ELEKTROCHEMISCHE WERKE, *D. R. P.* 379 026, 380 593) Verwendung finden. Zur Farbstoffsynthese haben die Derivate des Tetralins keine Verwendung gefunden, obwohl es an diesbezüglichen Versuchen nicht gefehlt hat (vgl. G. SCHROETER, *A.* **426**, 4; F. M. ROWE, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, I, 1073).

Dekahydronaphthalin, Dekalin, Tetralin Extra, existiert in zwei stereoisomeren Formen, cis-Dekalin, *Kp* 193°, D_4^{20} 0,898; trans-Dekalin, *Kp* 185°, D_4^{20} 0,872. Die katalytische Hydrierung mit Nickel gibt vorwiegend die trans-Verbindung, die mit Platin zur Hauptsache die cis-Verbindung (E. MOHR, *B.* **55**, 230; F. EISENLOHR, *B.* **57**, 1639; R. WILLSTÄTTER, *B.* **57**, 684; W. HÜCKEL, *A.* **441**, 1, **451**, 109). Das technische Produkt ist ein Gemisch von 90% trans- und 10% cis-Dekahydronaphthalin, *Kp* 189—190°, Kp_{13} 73—74°, *D* 0,8842, *Schmelzp.* —125°, Flammpunkt 58,5°; es enthält meist Spuren von Tetralin. Brennt mit nichtrußender Flamme (vgl. VOLLMANN, *Farben Ztg.* **24**, 1689). Durch Oxydation mit Salpetersäure und Ammonvanadat entsteht Hexahydrophenylen-o-diessigsäure (*Riedel*, *F. P.* 634 196).

Verwendung. Als Lösungs-, Extraktions-, Verdünnungsmittel, besonders in Vermischung mit Terpentinölen als Terpentinersatz „Hydroterpin" und für ähnliche Zwecke wie Tetralin s. d. (vgl. E. H. KILLHEFFER, *Chem. Ztrlbl.* **1926**, II, 827; W. HÜCKEL, *Chem. Ztrlbl.* **1923**, III, 766). Eine Verwendung als Leuchtöl und für Motoren findet nicht mehr statt. Zusammenfassend ist zu sagen, daß Tetralin sowie Dekalin, obwohl sie unentbehrliche chemische Stoffe geworden sind, lange nicht die Bedeutung erlangt haben, die man anfänglich von ihnen erhoffte. Während 1917/18 von der TETRALIN G. M. B. H. etwa 100 *t* hydrierte Naphthaline täglich produziert wurden, beträgt die jetzige Fabrikation der DEUTSCHEN HYDRIERWERKE A. G., welche die TETRALIN G. M. B. H. übernommen, etwa 3600 *t* jährlich.

A. Hausamann, A. Krebser.

Naphthalinabkömmlinge. Die wenigen Derivate des Naphthalins, welche in der Natur vorkommen, sind ohne technische Bedeutung. Erwähnt seien das aus grünen Walnußschalen isolierte Juglon, d. i. 5-Oxy-1,4-naphthochinon, ferner die Lapachosäure (Lapachol), d. i. 2-Isopentyl-3-oxy-1,4-naphthochinon, die aus dem südamerikanischen Lapacho- oder Taiguholz sowie aus dem westafrikanischen Bathabarraholz gewonnen wird, und schließlich das Santonin (s. d.), der wirksame Bestandteil des Wurmsamens.

Im Steinkohlenteer hat man α- und β-Naphthol (K. E. SCHULZE, *A.* **227**, 150 [1884]) sowie verschiedene Methylnaphthaline (Bd. **VII**, 553) und Dimethylnaphthaline (Bd. **IV**, 692) beobachtet. Doch ist ausschließlich das Naphthalin das Ausgangsmaterial für sämtliche Derivate, die in der Industrie Verwendung finden. Die wichtigsten Verbindungen sollen im folgenden behandelt werden.

Chlornaphthaline.

Naphthalin gibt bei der direkten Einwirkung von Chlor in der Kälte Additionsprodukte mit 2 und 4 Atomen Chlor, Naphthalindi- und -tetrachlorid, die sämtlich an ein und denselben Benzolkern treten, wie aus der Oxydation mit Salpetersäure hervorgeht. Hierbei entsteht quantitativ Phthalsäure, ein Verfahren, nach dem diese früher im großen dargestellt wurde. Diese Additionsprodukte verlieren in der Hitze Salzsäure und gehen über in 1-Chlor- und 1,4-Dichlornaphthalin (E. FISCHER, *B.* **11**, 735, 1411). Chloriert man Naphthalin bei Gegenwart eines Katalysators, wie Eisenchlorid, Jod, in einem Lösungsmittel, z. B. Benzol, Chlorbenzol bei 80 bzw. 120°, so entsteht mit 90% Ausbeute 1-Chlornaphthalin; chloriert man in Tetrachlorkohlenstoff mit Ferrichlorid als Überträger, so erhält man zunächst 1-Chlornaphthalin, dann 1,4- und 1,5-Dichlornaphthalin (*Schmelzp.* 67°, 107°) neben wenig

1,2- und 1,7-Dichlorderivat (*BASF, D. R. P.* 234 912). Höher chlorierte Produkte, vom Tri- bis zum Octachlornaphthalin, lassen sich darstellen, wenn man in geschmolzenes Naphthalin bei 150—210° Chlor einleitet; sie bilden untrennbare Gemische (vgl. *Griesheim, D. R. P.* 319 253, 322 794, *A. P.* 914 223, 914 251).

1-Chlornaphthalin ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom *Schmelzp.* —17°, *Kp* 263°, D_4^{20} 1,1938. Pikrat, gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 137°. Bei der Nitrierung entsteht hauptsächlich 1-Chlor-4-nitronaphthalin, *Schmelzp.* 85°, daneben auch 1-Chlor-5-nitronaphthalin, *Schmelzp.* 111°, und wenig 1-Chlor-8-nitronaphthalin, *Schmelzp.* 94° (A. ATTERBERG, *B.* **9**, 927; *Griesheim, D. R. P.* 120 585; vgl. *Bayer, D. R. P.* 293 318, 375 793); mit stärkerer Salpetersäure (1,5) erhält man 1-Chlor-4,8-dinitronaphthalin, *Schmelzp.* 138° (A. ATTERBERG, a. a. O.; vgl. F. ULLMANN, *B.* **35**, 2810). Durch Sulfurierung entstehen 1,6- und 1,7-Chlornaphthalinsulfosäure neben 1-Chlornaphthalin-2,4,7-trisulfosäure (K. ÖHLER, *D. R. P.* 76396, 76230; P. FERRERO, *Helv. chim. Acta,* **11**, 1144).

Darstellung. Man chloriert 256 Tl. Naphthalin in 450 Tl. Chlorbenzol unter Zusatz von 0,5% Jod (Eisenchlorid) bis zu einer Gewichtszunahme von 66—68 Tl. und fraktioniert (P. FERRERO, *Helv. chim. Acta* **12**, 583, **13**, 1009, *Schw. P.* 134 089; J. FREUDENBERG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **120**, 177). Über die Chlorierung von siedendem Naphthalin mit Eisenchlorid als Katalysator vgl. RYMARENKOS, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **8**, 141; K. ÖHLER, *D. P. a.* 01921 [1893]. Um chemisch reines 1-Chlornaphthalin darzustellen, geht man von reinem α-Naphthylamin aus, diazotiert und setzt mit Kupferchlorür nach SANDMEYER um.

Verwendung. 1-Chlornaphthalin hat in der Farbenindustrie keine Verwendung gefunden. Dagegen wird es vorgeschlagen als Plastifizier- und Weichmachungsmittel für künstliche Harze, als Lösungsmittel, Imprägniermittel, Feuerschutzmittel (ST. REINER, *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 448), insekticides und fungicides Mittel (*A. P.* 1 613 402), Motorenbrennstoff und Schmieröl (F. JEAN, *F. P.* 642 681), als Bestandteil von Isoliermitteln (*I. G., F. P.* 647 656; EDISON, *A. P.* 1 083 354), die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, Glykolsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Phosphorsäure als Harze (*Agfa, D. R. P.* 332 334, 332 391; *M. L. B., D. R. P.* 406 999, *D. R. P.* 380 577, 398 256).

Von anderen Chlornaphthalinen haben nur die Tetra-, Hexa- und Octachlornaphthaline Interesse. Es sind Gemische. Sie werden als Wachse verwendet (*Griesheim, D. R. P.* 319 253, 322 794; DEUTSCHE KONSERVIERUNGSGESELLSCHAFT, *D. R. P.* 327 704, 332 725; *A. P.* 914 223, 914 251). Über die Reaktionsfähigkeit des Halogens im Naphthalinkern vgl. J. B. SHOESMITH, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 3098.

Nitronaphthaline.

A. LAURENT untersuchte zuerst die Einwirkung der Salpetersäure auf Naphthalin (*Ann. Chim.* [2] **59**, 376; *A.* **41**, 98). In der Kälte entsteht zunächst 1-Nitronaphthalin; bei höherer Temperatur bilden sich, besonders in Gegenwart von *konz.* Schwefelsäure, 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin (P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ztrlbl.* **1900**, I, 410). Wird dagegen Naphthalin bei extrem niedrigen Temperaturen (—50° bis —60°) in Salpeterschwefelsäure, Mischsäure, eingetragen, so sollen neben 1,5-Dinitro- beträchtliche Mengen 1,3-Dinitronaphthalin entstehen (R. PICTET, *Compt. rend. Acad. Sciences* **116**, 815), was fraglich erscheint. Schließlich kann man durch energische Nitrierung in Oleum auch 3 und 4 Nitrogruppen in das Molekül einführen (W. WILL, *B.* **28**, 369; *Kalle, D. R. P.* 117 368). Die Nitronaphthaline finden in der Sprengstoffindustrie Verwendung (Bd. **IV**, 769). Zur Theorie des Nitrierungsprozesses des Naphthalins s. A. SSAPOSHINIKOW, *Chem. Ztrlbl.* **1915**, I, 999; vgl. C. FINZI, *Annali Chim. appl.* **15**, 65; L. DESVERGES, *Moniteur* [5] **16**, 73. Über thermische Analyse der Nitronaphthaline s. PASCAL, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **27**, 388.

1-Nitronaphthalin bildet glänzende gelbe Nadeln aus Alkohol oder Petroläther. *Schmelzp.* 61° (56,7°), *Kp* 304°, D^4 1,331. Löslichkeit in 87%igem Alkohol 1 : 35,5/15°, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Umkrystallisation aus einem organischen Lösungsmittel ist unbedingt erforderlich, wenn man ein völlig reines Produkt

erhalten will. Es löst sich mit blutroter Farbe in *konz.* Schwefelsäure. Durch Oxydation in saurer Lösung, z. B. mit Chromsäure oder katalytisch mit Luft bei 300°, entsteht 3-Nitrophthalsäure (E. B. MOXTED, *E. P.* 237688). Die alkalische Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat, gibt Phthalonsäure (J. H. GARDNER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1831), die gewöhnliche und die oxydierende Alkalischmelze Benzoesäure und Phthalsäure (*Ciba, D. R. P.* 136 410, 140 999). Die Reduktion, neutral nach BÉCHAMP oder sauer sowie katalytisch (mit Wasserstoff, Wassergas u. s. w. und den verschiedenen homogenen und heterogenen Katalysatoren), liefert α-Naphthylamin (s. d.), ev. Tetrahydronaphthalin (P. SABATIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 225). Umsetzung mit Natriumsulfit gibt Naphthionsäure und 1,5-Naphthylaminsulfosäure bzw. 1-Naphthylamin-2,4-disulfosäure (R. PIRIA, *A.* **78**, 31; E. F. EHRHARDT, *E. P.* 254 402; *M. L. B., D. R. P.* 92082), mit Hydrosulfit in Eisessig 1,2- neben 1,4-Naphthylaminsulfosäure (H. TH. BUCHERER, *D. R. P.* 423 029). Durch Chlorierung bei 50° mit Hilfe eines Halogenüberträgers bildet sich 1-Chlor-5-nitro- (*Schmelzp.* 111°) neben 1-Chlor-8-nitronaphthalin (*Schmelzp.* 94°), dann 1-Nitro-5,8-dichlornaphthalin (*Schmelzp.* 93°) (*Agfa, D. R. P.* 99758; *Bayer, D. R. P.* 293 318; F. ULLMANN, *B.* **35**, 2808; vgl. P. FRIEDLÄNDER, *B.* **55**, 51). Die Sulfurierung mit Oleum gibt 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure (80%) neben dem 1,6- und 1,7-Isomeren (s. d.), die Nitrierung ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3531; *Chem. Ztrlbl.* **1900**, I, 409). Mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Phenylrosindulin (*BASF, D. R. P.* 67339). Die Verbindung ist giftig (Bd. V, 736).

Darstellung. In eine Mischung von 103 Tl. 60%iger Salpetersäure und 300 Tl. 80%iger Schwefelsaure trägt man unter Rühren 128 Tl. feinst pulverisiertes Naphthalin ein. Man rührt 6h bei 50° und 2h bei 60°. Das gebildete Nitronaphthalin schwimmt als Öl auf der Oberfläche. Man trennt die beiden Schichten oder gießt direkt in Wasser. Das sofort erstarrende Rohprodukt wird durch mehrmaliges Schmelzen mit kochendem Wasser entsäuert, dann durch Zufluß von kaltem Wasser granuliert. Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, krystallisiert man aus Petroläther oder Solventnaphtha um. Ausbeute 95% (FIERZ, Farbenchemie III, 89).

Im großen arbeitet man in einem in einer Holzkufe stehenden gußeisernen Kessel, mit Rührwerk, Mannloch und großem Abzugsrohr, nach obigem Verfahren; nur wird die durch Trennung der fertigen Nitrierung gewonnene Abfallsäure für mindestens fünf weitere Operationen verwendet, indem man sie einfach mit *konz.* Salpetersäure und Monohydrat auffrischt. Bei richtig geleiteter Nitrierung ist das Reaktionsprodukt schwach gelb, fast frei von Naphthalin, geruchlos. Es schmilzt bei 55° und enthält etwa 3% 2 Nitronaphthalin und 0,5–1% 2,4-Dinitro-1-naphthol (O. N. WITT, *Chemische Ind.* **10**, 216; REVERDIN, NOELTING, S. 33; THE BARRETT CO. *A. P.* 1457543; T. G. ALEXANDROW, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, I, 1135; W. ENZ, *Helv. chim. Acta* **13**, 194). Über Nitrierung mit Stickoxyden s. H. WIELAND, *B.* **54**, 1776; L. A. PINCK, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**. 2536; mit Nitrosulfonsäure P. SAHAY YARMA, *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 143; vgl. *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1433; G. ODDO, *Gazz. Chim. Ital.* **55**, 174; F. BEILSTEIN, *A.* **169**, 81. Versuche, die Nitrierung zu vervollkommnen, s. L. PAUL, *Ztschr. angew. Chem.* **10**, 145.

Verwendung als Ausgangsmaterial für α-Naphthylamin, 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure; für blaue oder grüne Schwefelfarbstoffe (C. BENNERT, *D. R. P.* 48802, 49966), die Kondensationsprodukte mit Aminoanthrachinonen für Küpenfarbstoffe (H. TH. BUCHERER, *B.* **60**, 2068).

NO_2 | NO_2

1,5-Dinitronaphthalin krystallisiert aus Eisessig in 6seitigen Nadeln vom *Schmelzp.* 214° (217,5°). Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in kochendem Benzol, und wird von den übrigen neutralen organischen Solvenzien kaum aufgenommen, desgleichen nicht von kalter roher Salpetersäure und nur schwer von kalter *konz.* Schwefelsäure. Das beste Lösungsmittel ist technisches Pyridin, es löst in der Hitze 1:10, 1:125 bei 20°. Die Reduktion mit Schwefelammonium liefert zunächst 1-Nitro-5-aminonaphthalin, dann 1,5-Naphthylendiamin, die neutrale (BÉCHAMP) oder die saure Reduktion ausschließlich Naphthylendiamin (s. d.). Kochen mit Natriumbisulfit- oder Ammonsulfitlösung gibt 1,5-Naphthylendiaminsulfosäure (FISCHESSER, *D. R. P.* 79577). Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 40° bewirkt Umlagerung in 4-Nitroso-8-nitro-1-naphthol (*BASF, D. R. P.* 91391; C. GRAEBE, *B.* **32**, 2879; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3528), bei 100° entsteht 1,5-Dinitronaphthalin-

3-sulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 117 268). Durch Nitrierung in Oleum mit Mischsäure bilden sich 1,4,5-Trinitronaphthalin, dann 1,2,5,8- und 1,3,5,8-Tetranitronaphthalin (F. BEILSTEIN, *A.* **169**, 99; W. WILL, *B.* **28**, 367). Mit Oleum bei 200⁰ oder mit Monohydrat und Schwefelsesquioxyd entsteht Naphthazarin, bei Gegenwart von Borsäure Naphthopurpurin, s. d. S. 858 (*Bayer, D. R. P.* 71386; *BASF, D. R. P.* 76922; *Bayer, D. R. P.* 82574, 127 766).

Zur Darstellung kann man vom Naphthalin ausgehen, wie es auch ursprünglich in der Technik geschah (F. BEILSTEIN und A. KURBATOW, *A.* **202**, 219 [1880]; CH. GASSMANN, *B.* **29**, 1244, 1522 [1896]; J. MÖLLER, *Elektrochem. Ztschr.* **10**, 201 [1904]). Wesentlich bessere (quantitative) Ausbeuten erzielt man aber, wenn man 1-Nitronaphthalin erneuter Nitrierung unterwirft. Man löst das Ausgangsmaterial in 4—5 Tl. *konz.* Schwefelsäure und nitriert bei 0⁰ mit einem Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure (d. i. die berechnete Menge) und 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure. Die anfangs rote Lösung wird dickbreiig und weiß. Es entsteht ausschließlich ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin, u. zw. im Verhältnis von 1 : 2. Zur Trennung der Bestandteile wird das gewaschene und getrocknete Rohprodukt so lange mit Aceton ausgekocht, bis alles 1,8-Dinitronaphthalin in Lösung gegangen und der *Schmelzp.* der rückständigen 1,5-Dinitroverbindung auf 212⁰ gestiegen ist. Auch mit anderen organischen Lösungsmitteln gelangt man zum Ziel, am schnellsten aber durch Umkrystallisation des Produkts aus 6 Tl. kochendem, technischem Pyridin. Dieses scheidet beim Erkalten fast alles 1,5-Dinitronaphthalin ab, während das Isomere in Lösung bleibt und erst beim Abdestillieren des Lösungsmittels auf etwa $^1/_3$ *Vol.* ausfällt (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3531 [1899]; derselbe und C. v. SCHERZER, Mitteil. d. k. k. Technol. Gewerbemus. Wien **1900**, 11 ff.). Nimmt man zur Nitrierung größere Mengen *konz.* Schwefelsäure als Verdünnungsmittel, z. B. auf eine Lösung von 100 Tl. 1-Nitronaphthalin in 600 Tl. *konz.* Schwefelsäure 51 Tl. Sapetersäure (1,4), gemischt mit 260 Tl. Schwefelsäure, und erwärmt schließlich bis zur Lösung auf etwa 80—90⁰, so fällt beim Abkühlen fast alles 1,5-Dinitronaphthalin aus, während die isomere Verbindung in Lösung bleibt (P. FRIEDLÄNDER, a. a. O.; derselbe und C. v. SCHERZER, a. a. O.; *Kalle, D. R. P.* 117 368; C. FINZI, *Annali Chim. appl.* **15**, 55). Geringe Mengen der 1,8-Verbindung kann man schließlich dem Isomeren mit rauchender Schwefelsäure, welche die 1,8-Verbindung leichter angreift, entziehen (O. ECKSTEIN, *B.* **35**, 3403).

Verwendung zur Darstellung von Naphthazarin bzw. seiner Bisulfitverbindung, Alizarinschwarz WR, S, SR (Bd. **I**, 212), ferner für Säurealizaringrau G und Schwefelfarbstoffe. Als Zwischenprodukt für 1,5-Naphthylendiamin.

1,8-Dinitronaphthalin bildet rhombische Tafeln aus Pyridin, *Schmelzp.* 172⁰. Es löst sich in organischen Lösungsmitteln wesentlich leichter als das 1,5-Isomere, u. zw. 1 : 1,5 in heißem, 1 : 10 in kaltem Pyridin, 1 : 91/19⁰ in Chloroform, 1 : 530/19⁰ in 88%igem Alkohol, 1 : 139/19⁰ in Benzol. Auch von *konz.* Schwefelsäure wird die Verbindung leicht aufgenommen. Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Bei der Einwirkung von Natriumbisulfitlösung entsteht 1,8-Naphthylendiamintrisulfosäure (FISCHESSER, *D. R. P.* 79577; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **111**, 332), von Natriumammoniumsulfitlösung in neutral gehaltener Reaktion 1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure neben 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 215 338, 221 383), von Hydrosulfit in Eisessig 1,8-Naphthylendiaminsulfosäure (H. TH. BUCHERER, *D. R. P.* 423 029). Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 40⁰ lagert in 4-Nitroso-5-nitro-1-naphthol um (*BASF, D. R. P.* 90414; C. GRAEBE, *B.* **32**, 2876; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **32**, 3528), während mit 20%igem Oleum bei 100⁰ 1,8-Dinitronaphthalin-3-sulfosäure sich bildet (O. ECKSTEIN, *B.* **35**, 2403; *M. L. B., D. R. P.* 117 268; vgl. P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ztrlbl.* **1900**, I, 410). Auf Zusatz von Reduktionsmitteln zur schwefelsauren Lösung bildet sich Naphthazarin (*BASF, D. R. P.* 76922). Über die Nitrierung der Verbindung s. F. BEILSTEIN, *A.* **169**, 96; **202**, 225; W. WILL, *B.* **28**, 370; über die Chlorierung s. F. POLLAK, *D. R. P.* 134 306.

Die Darstellung des 1,8-Dinitronaphthalins ist bereits oben beschrieben worden. Die Lösung in *konz.* Schwefelsäure, wie man sie nach dem KALLEschen Verfahren gewinnt, nachdem das Isomere beseitigt worden ist, kann für manche Zwecke direkt Verwendung finden, z. B. zur Verarbeitung auf Trinitronaphthalin.

Verwendung im Gemisch mit 1,5-Dinitronaphthalin für Naphthazarin, Alizarinblauschwarzmarken und für Schwefelfarbstoffe, als Zwischenprodukt für 1,8-Naphthylendiamin und dessen Sulfosäuren. Diente früher unter dem Namen Fluorin als Entscheinungsmittel für Petroleum. Dinitronaphthaline sind in den Sprengstoffen Grisoutine und Grisoutit (Bd. **IV**, 783, 784) enthalten.

Naphthalinsulfosäuren.

Die Sulfurierung des Naphthalins ist die grundlegende Operation zu seiner Erschließung für die Technik; die Naphthalinsulfosäuren bilden die Ausgangsmaterialien für die weitaus größte Zahl der bekannten und verwendeten Naphthalinderivate. Dank den wichtigen Arbeiten über die Konstitution von ARMSTRONG und WYNNE (*Proceed. chem. Soc.* **1885–1895**) und neueren Arbeiten über die Isomerieverhältnisse ist das komplizierte Gebiet befriedigend aufgeklärt.

Monosulfurierung. BRANDE hat 1819 zuerst durch Erhitzen von Naphthalin mit *konz.* Schwefelsäure eine wasserlösliche Sulfosäure erhalten (Quart. Journ. Science 8, 289), die FARADAY 1826 als ein Gemisch der beiden Monosulfosäuren erkannte (*Philos. Trans. Roy. Soc. London* **116**, II, 140). Aber erst V. MERZ und W. WEITH fanden d e Abhängigkeit der entstandenen Säuren von der Bildungstemperatur (*Chem. Ztschr.* **11**, 393; *B.* **3**, 195), die P. C. EUWES in quantitativer Hinsicht genau erforschte (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **28**, 298). O. N. WITT einerseits und H. E. FIERZ andererseits haben die Verhältnisse überprüft und die β- und α-Naphthalinmonosulfosäure charakterisiert (*B.* **48**, 743; *Helv. chim Acta* **3**, 312).

Temperatur	α-Säure	β-Säure
0°	97%	3%
80°	95%	5%
100°	83%	17%
129°	44,5%	55,5%
165°	15%	85%

Naphthalin liefert mit *konz.* Schwefelsäure oder Monohydrat in geringem Überschuß ein Gemisch der beiden Monosulfosäuren. Das Mengenverhältnis ist abhängig von der Temperatur, wie nebenstehende Tabelle zeigt.

Das heißt von 0–80° entsteht fast ausschließlich α-Säure, über 80° nimmt die Bildung der β-Säure mit steigender Temperatur beschleunigt zu, bei 165° ist das Maximum mit 85% erreicht. Die Bildung der β-Säure erfolgt durch Umlagerung der α-Säure; denn man erhält, von reiner α-Säure ausgehend, für eine bestimmte Temperatur das identische Gleichgewicht, wie bei der direkten Sulfurierung. Die allgemein geltende Ansicht, daß solche Umlagerungen durch Spaltung, unter Wasseraufnahme, in Naphthalin und Schwefelsäure erfolgen, ist zu bezweifeln, da ähnliche Umlagerungen in Monohydrat oder anhydridhaltiger Schwefelsäure bekannt sind (vgl. DRESSEL und KOTHE *B.* **27**, 1193).

Disulfurierung. Naphthalindisulfosäuren sind erstmals 1838 von BERZELIUS, später von DUSART durch Erhitzen von Naphthalin mit *konz.* Schwefelsäure dargestellt worden (*Ann. Chim.* **28**, 9; *Compt. rend. Acad. Sciences* **64**, 859). Eine Trennung und nähere Charakterisierung der Säuren wurde viel später durch EBERT und MERZ ausgeführt. Sie isolierten aus der durch 4stündiges Erhitzen von 1 Tl. Naphthalin mit 5 Tl. *konz.* Schwefelsäure auf 160° erhaltenen Reaktionsmasse 2,7- und 2,6-Naphthalindisulfosäure (*B.* **9**, 592, s. *D. R. P.* 48053, 61730). Als Nebenprodukt bilden sich kleine Mengen der 1,6-Disulfosäure (ARMSTRONG, *B.* **15**, 204), die ARMSTRONG einige Jahre später durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphthalinmonosulfosäure darstellte (*Proceed. Chem. Soc.* **1886**, 231). Sie erwies sich als identisch mit der Säure von EWER und PICK (*D. R. P.* 45229, 52724). Kurz darauf fand ARMSTRONG auch die 1,5-Naphthalindisulfosäure. Sie entsteht durch Sulfurierung von Naphthalin mit Chlorsulfonsäure oder Oleum bei niederer Temperatur (*Proceed. Chem. Soc.* **1887**, 42). Die genauen quantitativen Verhältnisse sowie die Charakterisierung der Säuren sind neuerdings von H. E. FIERZ und A. HASLER studiert worden (*Helv. chim. Acta* **6**, 1133).

Bei weiterer Sulfurierung der Naphthalinmonosulfosäuren tritt die zweite Sulfogruppe bei niedriger Temperatur in die entfernteste α-Stellung, bei höherer Temperatur in die entfernteste β-Stellung, mit der Einschränkung, daß im Vergleich zur Monosulfurierung die β-Stellung bevorzugt ist, und daß durch Umlagerungen die Isomerieverhältnisse sich komplizieren. So gibt die α-Naphthalinmonosulfosäure mit Oleum bei niederer Temperatur (0–80°) etwa 65–70% 1,5-Disulfosäure und 35–30% 1,6-Säure, bei höherer Temperatur (160–170°) dagegen hauptsächlich 2,7- und 2,6-Disulfosäure neben 1,6-Säure. Aus der β-Naphthalinmonosulfosäure entsteht bei 0–80° vorwiegend 1,6-Disulfosäure neben 2,6- und 2,7-Säure, bei 165° 2,6- und 2,7-Naphthalindisulfosäure und einige % 1,6-Säure.

Die beim Erwärmen der Naphthalindisulfosäuren in *konz.* Schwefelsäure auftretenden Umlagerungen erklären die komplizierten Ergebnisse nur zum Teil. 1,5-Naphthalindisulfosäure lagert sich oberhalb 70° (bei 100° zu 20–30%, bei 130° vollständig) in 1,6-Säure um, die 1,6-Säure oberhalb 100° in 2,7-Säure und diese im Maximum zu 30–35% in 2,6-Säure. Die 1,5-, 1,6-, 2,7- und 2,6-Isomeren sind die einzig beobachteten Produkte der direkten Disulfurierung des Naphthalins.

Polysulfurierung. Die Tri- und Tetrasulfurierung des Naphthalins sind durch die Pionierarbeiten von ARMSTRONG und WYNNE (*Proceed. Chem. Soc.* 1885–1895) in einfacher Weise klargestellt. Sie haben gezeigt, daß Sulfogruppen in dem Naphthalinkern bei Abwesenheit anderer Substituenten nie in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander treten können (ARMSTRONGsche Regel). Dadurch ist die große Zahl der möglichen Isomeren auf wenige beschränkt:

Die 1,3,5-, 1,3,6- und 1,3,7-Trisulfosäure sind die einzigen Produkte der Trisulfurierung, die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure das allein mögliche Ergebnis der Tetrasulfurierung.

Auf Grund der ARMSTRONGschen Regel entsteht beim Weitersulfurieren der 1,5-Säure die 1,3,5-Säure, aus 1,6- und 2,7-Säure die 1,3,6-Säure, während die 1,3,7-Säure aus der 2,6-Säure hervorgeht. Es ist zu bemerken, daß die Reaktionen nicht einheitlich verlaufen, da auch hier Umlagerungen auftreten. Geht man direkt vom Naphthalin aus, so entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen, Gemische zweier Trisulfosäuren neben Di- und Tetrasulfosäure. Ganz einfach liegen die Verhältnisse bei der Tetrasulfurierung; aus 1,3,5- und 1,3,7-Naphthalintrisulfosäure entsteht die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure, während die 1,3,6-Säure nicht weiter sulfuriert werden kann. Wird Naphthalin direkt erschöpfend sulfuriert, so erhält man also nur 1,3,5,7-Tetrasäure neben 1,3,6-Trisäure (H. E. FIERZ und SCHMID, *Helv. chim. Acta* **4**, 381); andere Angaben, z. B. *D. R. P.* 79054, 80464, SENNHOFER, *Monatsh. Chem.* **3**, 112, sind unrichtig.

Die Sulfurierung des Naphthalins läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

In der Technik finden nur die durch direkte Sulfurierung von Naphthalin dargestellten Sulfosäuren, 10 an der Zahl, Verwendung.

Die Darstellung der übrigen sei beiläufig erwähnt. Man gewinnt sie aus den entsprechenden Diazonaphthalinsulfosäuren mit Xanthogenat über die Sulfide, nach LEUCKART (*Journ. prakt. Chem.* [2] **41**, 218; *Bayer, D. R. P.* 70296), mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kupfer über die Sulfinsäuren nach GATTERMANN (*B.* **32**, 1136) oder durch Reduktion zum Hydrazin und Verkochen mit Kupfer (DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 1193).

Von Wichtigkeit für ev. Konstitutionsbestimmungen ist das Verhalten der Naphthalinsulfosäuren gegen Natriumamalgam in saurer Lösung. Dieses spaltet leicht die α-Sulfogruppen ab, während β-ständige Sulfogruppen intakt bleiben (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3030).

Im großen sulfuriert man Naphthalin in gußeisernen Kesseln mit Rührwerk sie stehen in Holzkufen oder sind mit Doublefond und Dampfheizung versehen. Ihre Größe, Form und Einrichtung ist abhängig von den Arbeitsbedingungen. Zur Sulfurierung verwendet man *konz.* Schwefelsäure, Monohydrat, Oleum oder Chlorsulfonsäure und arbeitet nach einem durch Praxis und Theorie genau festgelegten Verfahren (s. die einzelnen Verbindungen). Die Sulfurierungsmasse wird meist direkt nitriert. Zur Gewinnung der Sulfosäuren gibt man diese in Wasser und salzt z. B. mit Kochsalz als Natriumsalz aus oder neutralisiert mit Calciumcarbonat oder Kalkmilch (Kalken), filtriert vom Calciumsulfat und setzt mit Carbonaten, z. B. Soda, zu den Natriumsalzen um (Soden), filtriert, salzt aus oder dampft ein. Nur selten werden die Calciumsalze zur Weiterverarbeitung verwendet. Die reinen Sulfosäuren werden nach speziellem Trennungsverfahren isoliert, wie bei den betreffenden Säuren beschrieben.

Die Naphthalinsulfosäuren dienen in gewaltigen Mengen zur Herstellung von Naphthol, Naphtholsulfosäuren und Nitronaphthalinsulfosäuren. Sie finden ferner Verwendung als Stabilisierungsmittel für Diazopräparate und als Fettspalter (Bd. V, 263), die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd als Gerbstoffe, mit Schwefelchlorür als Harze.

Naphthalin-1-sulfosäure. Krystallisiert in weißen Prismen mit $2 H_2O$, *Schmelzp.* 90°, bei 110° Zersetzung, luftbeständig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert im Vakuum $1 H_2O$, das an der Luft wiederum aufgenommen wird. NH_4-Salz glänzende Blättchen. Na-Salz + $\frac{1}{2} H_2O$, Tafeln. K-Salz + $\frac{1}{2} H_2O$, lange Tafeln, Löslichkeit in Wasser 1:13/11°.

Ca-Salz + 2 H_2O, Blätter, 1 : 16,5/11°. *Ba*-Salz + H_2O, Blättchen, 1 : 87/10° (H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 312; REGNAULT, *Ann. Chim.* [2] **65**, 95; V. MERZ, *Chem. Ztschr.* **1868**, 398). Über Arylaminsalze s. R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T. 299. Das Chlorid der Säure schmilzt bei 68°, das Amid bei 150°, der Methylester bei 118°. Die Säure wird beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure in Naphthalin und Schwefelsäure gespalten, ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3030). Beim Erhitzen mit *konz.* Schwefelsäure tritt Umlagerung in β-Säure ein. Durch Chlorieren mit Salzsäure und Natriumchlorat entsteht 5-Chlornaphthalin-1-sulfosäure (RUDOLPH, *D. R. P.* 103 983). Die Alkalischmelze gibt α-Naphthol, s. d., die oxydierende Alkalischmelze Phthalsäure (*Ciba*, *D. R. P.* 140 999). Über die Sulfurierung s. o., über Nitrierung s. Nitronaphthalinsulfosäuren.

Darstellung. In 260 Tl. Monohydrat von 0° werden innerhalb kurzer Zeit 128 Tl. fein pulverisiertes Naphthalin eingetragen. Man impft sofort mit einer Probe α-Säure (im Reagensglas dargestellt), da sonst die Masse nach kurzer Zeit zementartig erstarrt und nicht mehr gerührt werden kann. Die Temperatur steigt auf 35—40°, nach etwa 1^h ist die Sulfurierung beendet (eine Probe soll sich in Wasser klar lösen). Meist wird die Reaktionsmischung weiterverarbeitet, z. B. sulfuriert oder nitriert. Zur Aufarbeitung gießt man in die 3fache Menge Wasser, kalkt, sodet und salzt aus. Das α-naphthalinsulfosaure Natrium enthält noch wenige Prozente an β-Säure. Zur Reinigung krystallisiert man über das *Ca*-Salz (FIERZ, Farbenchemie **III**, 35).

Zur Gewinnung der freien Säure arbeitet man im Laboratorium, wie folgt: Die Sulfurierungsmasse wird in die 3fache Menge Wasser gegossen und im Vakuum bis zum *spez. Gew.* 1,3 eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich die freie Säure krystallisiert aus. Man filtriert, preßt, löst in wenig heißem Wasser und versetzt mit dem gleichen Volumen reiner *konz.* Salzsäure. Alsbald beginnt die Ausscheidung der Säure in langen glänzenden Prismen. Sie wird filtriert, gepreßt und im Vakuum über *konz.* Natronlauge getrocknet (FIERZ und WEISSENBACH, *Helv. chim. Acta* **3**, 312).

Verwendung zur Darstellung von 1,5-Naphthalindisulfosäure, 1,5- und 1,8-Nitronaphthalinsulfosäure, früher für α-Naphthol. Das Natriumsalz hat die Fähigkeit, wasserunlösliche Phenole in Lösung zu bringen (A. FRIEDLÄNDER, *D. R. P.* 181 288), und wird als Zusatz zu Seifen verwendet. Über die desinfizierende Kraft s. Bd. **III**, 579.

$—SO_3H$

Naphthalin-2-sulfosäure krystallisiert in glänzenden Blättchen mit 3 H_2O. *Schmelzp.* 83°. Die Säure löst sich in weniger als 1 Tl. Wasser. Im Vakuum über *konz.* Schwefelsäure oder Chlorcalcium gibt sie 2 *Mol.* Wasser ab, es entsteht das glanzlose Monohydrat, *Schmelzp.* 124°. Löslichkeit in Benzol 1 : 500/78°. Bei 120° im Vakuum bildet sich die wasserfreie Säure, *Schmelzp.* 90—91°, leicht löslich in Benzol und Toluol. Beide Säuren gehen an der Luft wiederum in das Trihydrat über. *Na*-Salz, Blättchen, Löslichkeit 1 : 17/25°. NH_4-Salz, Blättchen, 1 : 7/25°. *K*-Salz + 1/2 H_2O, Blättchen, 1 : 12/25°. *Ca*-Salz, Blättchen, 1 : 76/10°. *Ba*-Salz + 1 H_2O, Blättchen, 1 : 290/10° (O. N. WITT, *B.* **48**, 743). Die Salze sind im allgemeinen schwerer löslich als die des α-Isomeren. (Über die Löslichkeit des Natriumsalzes in Salzsäure, Kochsalz- und Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen s. E. FISCHER, *B.* **39**, 4144; COOKE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **40**, T 56, 239, über Arylaminsalze R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T 299.) Das Chlorid der Säure, Blättchen, schmilzt bei 76°, das Amid, Blättchen, bei 212°, der Methylester, Tafeln, bei 53—54°. Mit Natriumamalgam in verdünnter saurer Lösung wird die Sulfogruppe nur sehr schwer abgespalten (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3030), leichter mit starken Mineralsäuren (A. CRAFTS, *Bull. Soc. chim. France* [4] **1**, 923). Durch Chlorieren der Säure in wässeriger Lösung entsteht 5-Chlor- neben 8-Chlornaphthalin-2-sulfosäure (C. RUDOLPH, *D. R. P.* 101 349), beim Erhitzen mit Natriumamid β-Naphthylamin (F. SACHS, *B.* **39**, 3014). Die Alkalischmelze gibt β-Naphthol, die oxydierende Schmelze Phthalsäure (*Ciba*, *D. R. P.* 140 999). Über die Sulfurierung s. o., über Nitrierung Nitronaphthalinsulfosäuren.

Darstellung. 128 Tl. Naphthalin werden geschmolzen und auf 162° erhitzt. Dazu drückt man innerhalb 15—20′ 200 Tl. *konz.* Schwefelsäure und läßt noch weitere 20′ rühren. Die Temperatur soll fortwährend genau 162° betragen. Meist wird die Reaktionsmischung direkt weiterverarbeitet, sulfuriert oder nitriert. Zur Aufarbeitung gibt man in 1000 Tl. Wasser und salzt mit 15% Kochsalz, bezogen auf das Gesamtvolumen, aus. Das Natriumsalz, β-Salz, ist innerhalb 6^h in gut filtrierbarer Form ausgefallen, man filtriert, preßt und trocknet. Ausbeute 210 Tl. FIERZ, Farbenchemie III, 7; O. N. WITT, *B.* **48**, 743).

Die Sulfurierung läßt sich auch mit bedeutend weniger Schwefelsäure ausführen, z. B. 130 Tl. auf 128 Tl. Naphthalin, alsdann sulfuriert man während 4–5h bei 165–170° (es destilliert etwas Wasser und Naphthalin ab). Um die bei dem direkten Aussalzen des β-Salzes aus dem verdünnten Reaktionsgemisch anfallenden sauren Mutterlaugen zu vermeiden, ziehen es viele Fabriken vor, zuerst zu kalken. Das Calciumsalz wird mit Natriumsulfat in das Natriumsalz umgesetzt, dieses filtriert, eingedampft und ausgesalzen. Das technische β-Salz enthält meist einige Prozente des α-Isomeren. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man über das Calciumsalz.

Ein Laboratoriumsverfahren zur Darstellung der freien Säure beschreibt O. N. WITT: Das wie beschrieben dargestellte Reaktionsgemisch wird zu diesem Zwecke in 150 Tl. Wasser eingetragen; beim Erkalten krystallisieren 80% der freien Säure als Trihydrat aus. Man filtriert, preßt, krystallisiert 2–3mal aus 10%iger Salzsäure und erhält so eine chemisch reine β-Naphthalinsulfosäure.

Verwendung als Zwischenprodukt zur Fabrikation von β-Naphthol, 1,6-, 2,6- und 2,7-Naphthalindisulfosäure, Naphthalintrisulfosäuren, 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfosäure, Alkylnaphthalinsulfosäuren (s. d.).

Die Säure dient ferner als Stabilisator für Diazopräparate, das Doppelsalz $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_7 + NaSO_3 \cdot C_{10}H_7 + H_2O$ (gelbe Nadeln, 1:20 in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser löslich) ist Paranil A (O. N. WITT, *Farben Ztg.* **24**, 273); die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd sind Gerbstoffe, z. B. Neradol ND (*BASF, D. R. P.* 292 531, 290 965, 318 948; s. Bd. **V**, 686) und Klebemittel (*BASF, D. R. P.* 337 956). Die Säure findet Verwendung zusammen mit Fettsäuren als Entrostungsmittel (*I. G., D. R. P.* 466 077, 468 598, 468 599), ihre Metallsalze als Mottenschutzmittel (*E. P.* 235 914). Durch Verkohlung in Gegenwart von Alkalien entsteht eine hochaktive Kohle (*Merck, D. R. P.* 478 945). Erwähnt sei, daß Naphthalin-2-sulfosäure ein sehr brauchbares Eiweißreagens ist, weil es schon in der Kälte Eiweiß fällt (*Chem. Ztrlbl.* **1911**, II, 993). Über ihre desinfizierende Kraft s. Bd. **III**, 579.

Naphthalin-1,5-disulfosäure, ARMSTRONGsche Säure. Krystallisiert in monoklinen glänzenden Tafeln mit 4 H_2O. Löslichkeit in Wasser 1:0,98/20°. Im Vakuum bei 50° entsteht das Dihydrat, bei 125° die wasserfreie Säure. *Schmelzp.* 240–245° unter Zersetzung; beide gehen an der Luft wiederum in das beständige Tetrahydrat über. Nur die neutralen Salze sind isolierbar. *Na*-Salz + 2 H_2O, Tafeln, 1:9/18°. *K*-Salz + 2 H_2O, Tafeln, 1:15/18°. NH_4-Salz, wasserfrei, Tafeln. *Ca*-Salz + 2 H_2O, Tafeln, 1:40/18°. *Ba*-Salz, rhombische Tafeln, 1:470/18°, 1:250/100°. Das Dichlorid der Säure, Prismen aus Benzol, schmilzt bei 183°, das Disulfamid über 310°, das Disulfanilid bei 248°, der Dimethylester bei 205° (H. E. FIERZ und A. HASLER, *Helv. chim. Acta* **6**, 1133). Über Hydrolyse bei höherer Temperatur vgl. LYNCH, *Ind. engin. Chem.* **19**, 1010. Die Alkalischmelze bei 180° gibt 1-Naphthol-5-sulfosäure, bei 240° 1,5-Dioxynaphthalin (s. d.). Über Nitrierung s. Nitronaphthalinsulfosäuren.

SO_3H / SO_3H

Darstellung. In 300 Tl. Monohydrat von 0° trägt man innerhalb kurzer Zeit 128 Tl. feinst pulverisiertes Naphthalin ein. Die Temperatur steigt auf 25°. Nach ³/₄h ist die Monosulfurierung beendet. Man läßt 310 Tl. Oleum (62%ig) (20% Überschuß) bei 30° langsam zulaufen und rührt darauf 9h bei 40°. Die Reaktionsmasse enthält 65% 1,5-Säure neben 1,6-Säure. Man gießt in 2500 Tl. Wasser und salzt mit 15% Kochsalz aus, filtriert und krystallisiert das Natriumsalz aus 4 Tl. Wasser um.

Eine sehr reine 1,5-Naphthalindisulfosäure entsteht, wenn man das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch kalkt, sodet und kochend mit Bariumchloridlösung fällt. Das reine Bariumsalz kann durch Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure und nachträgliche Fällung mit Salzsäure in die freie Säure oder mit Natriumsulfat und Aussalzen in das Natriumsalz verwandelt werden (H. E. FIERZ und A. HASLER, *Helv. chim. Acta* **6**, 1133; EWER & PICK, *D. P. a. E.* 2619, *Friedländer* **2**, 245; vgl. *Agfa, D. R. P.* 45776). Vgl. die Darstellung über Naphthalin-1,5-disulfosäurechlorid (s. *I. G., D. R. P.* 466 441).

Verwendung für 1-Naphthol-5-sulfosäure, 1,5-Dioxynaphthalin, 1,4,8- und 2,4,8-Nitronaphthalindisulfosäure, 1,3,5-Naphthalintrisulfosäure, ferner für Diazopräparate in stabilisierter Form (*I. G., Schw. P.* 131 082, 121 789, 123 638–123 676; *E. P.* 275 245, 269 212).

Naphthalin-1,6-disulfosäure, Säure von EWER und PICK, krystallisiert mit 4 H_2O in monoklinen Tafeln. Im Vakuum über Chlorcalcium entsteht das Dihydrat. Die Säure ist beständig in trockener Luft, in feuchter Luft zerfließlich. Zersetzung bei 125°. Löslichkeit in Wasser 1:0,61/20°. Nur die neutralen Salze sind isolierbar.

SO_3H / HO_3S

Na-Salz + 7 H_2O, Prismen 1:3/18°. *K*-Salz, wasserfrei, Prismen 1:5/18°. NH_4-Salz + + 2 H_2O, Prismen. *Ca*-Salz + 4 H_2O, Bipyramiden, 1:10/18°. *Ba*-Salz + 3½ H_2O, Prismen, 1:16/100°. Das Dichlorid der Säure, Prismen aus Benzol, schmilzt bei 129°, das Diamid, leicht löslich in verdünnter Natronlauge, bei 297—298°. (H. E. FIERZ und HASLER, *Helv. chim. Acta* **6**, 1133; vgl. ARMSTRONG und WYNNE, *Chem. News* **54**, 256; **61**, 93.) Über die Hydrolyse der 1,6-Naphthalindisulfosäure s. J. A. AMBLER, *Ind. engin. Chem.* **19**, 417.

Darstellung. 192 Tl. Naphthalin werden bei 162° innerhalb 20′ mit 300 Tl. Monohydrat versetzt, wie bei β-Naphthalinsulfosäure beschrieben. Man hält ½h bei 162°, kühlt auf 30° und läßt vorsichtig 410 Tl. Oleum (66%ig) zulaufen. Nach 9stündigem Rühren bei 40° trägt man in 3000 Tl. Wasser aus, neutralisiert mit Bariumcarbonat, filtriert vom Bariumsulfat und dem schwerlöslichen 1,5-*Ba*-Salz, sodet, dampft auf 750 *Vol*-Tl. ein und läßt erkalten. Das Natriumsalz der 1,6-Säure scheidet sich aus. Ausbeute 45%. Durch einmaliges Krystallisieren ist es rein (H. E. FIERZ und A. HASLER, *Helv. chim. Acta* **6**, 1133). Man kann auch direkt das Natriumsalz isolieren, erhält aber eine unreine Säure (EWER & PICK, *D. R. P.* 45229). Die Säure entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung der Naphthalin-1,5-disulfosäure (s. d.).

Verwendung für 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure, 1,3,8- neben 1,4,7- und 2,4,7-Nitronaphthalindisulfosäure, 1,6-Dioxynaphthalin, ferner als Stabilisator für Diazopräparate (*I. G.*, *D. R. P.* 430621, 438743, 442075, 447069).

Naphthalin-2,6-disulfosäure, β-Naphthalindisulfosäure, krystallisiert in glänzenden Blättchen mit 2 Wasser, *Schmelzp.* 118°. Über Phosphorpentoxyd entsteht das Monohydrat, *Schmelzp.* 129°, im Vakuum die wasserfreie Säure, *Schmelzp.* 167° (ENGEL, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 211). *Na*-Salz + H_2O, Warzen, Löslichkeit in Wasser 1:8,4/18°. *K*-Salz, wasserfrei, 1:19,2/18°. *Ca*-Salz + H_2O, krystallisiert schwer, 1:16,2/18° ausgeschieden und entwässert löst es sich sehr schwer. *Ba*-Salz + H_2O, schwer löslich (R. EBERT und V. MERZ, *B.* **9**, 592). Über Arylaminsalze s. R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T 165. Das Dichlorid der Säure, Nadeln, schmilzt bei 226°. Die Alkalischmelze gibt 2-Naphthol-6-sulfosäure, dann 2,6-Dioxynaphthalin.

SO_3H
HO_3S

Darstellung. 1 Tl. Naphthalin wird mit 5 Tl. *konz.* Schwefelsäure 6—10h bei 160° sulfuriert. Es entsteht ein Gemisch von 50—55% 2,7-, 30—35% 2,6- und der Rest 1,6-Disulfosäure. Man gießt in Wasser und kalkt. Die Lösung der Calciumsalze wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt; 2,7- und 1,6-Säure gehen in Lösung, während die 2-6-Säure fast unlöslich zurückbleibt (EBERT und MERZ, *B.* **9**, 592). Einfacher ist die von H. E. FIERZ vorgeschlagene Arbeitsweise: Man erhitzt die Lösung der Gesamtcalciumsalze im Autoklaven auf 125°. Dadurch wird das anfänglich leicht lösliche 2,6-naphthalindisulfosaure Calcium anhydrisiert und quantitativ ausgeschieden (*Helv. chim. Acta* **6**, 1145).

Das Gemisch der 2,7- und 1,6-Calciumsalze wird mit Soda in die Natriumsalze übergeführt und mit Kochsalz die mehr oder weniger reine 2,7-Naphthalindisulfosäure ausgesalzen. Ein ebenfalls technisches Verfahren kalkt und sodet die Reaktionsmischung und trennt die Natriumsalze. Vgl. auch BAUM, *D. R. P.* 61730; CHEM. FABRIK GRÜNAU, *D. R. P.* 48053. Die Sulfurierung von Naphthalin im Dampfzustand bei 220—240° soll 78—80% 2,7-Naphthalindisulfosäure ergeben (AMBLER und GIBBS, *Ind. engin. Chem.* **16**, 1264; *Chemische Ind.* 48, 108; *A. P.* 1390241). Über die quantitative Bestimmung s. H. HALLER und D. LYNCH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **16**, 373.

Verwendung für 1,3,7-Naphthalintrisulfosäure, 1,3,7-Nitronaphthalindisulfosäure, 1,5-Dinitronaphthalin-3,7-disulfosäure, 2,6-Dioxynaphthalin, ferner für haltbare Diazopräparate (FABRIQUES DE PROD. CHIM. DE THANN ET DE MULHOUSE, *D. R. P.* 94280).

Naphthalin-2,7-disulfosäure, α-Naphthalindisulfosäure. Die freie Säure ist nicht näher untersucht. Nur die neutralen Salze sind isolierbar, sie sind leichter löslich als diejenigen der 2,6-Isomeren. *Na*-Salz + 6 H_2O, Nadeln, Löslichkeit in Wasser 1:2,2/18°. *K*-Salz + 2 H_2O, Nadeln, 1:1,4/18°. *Ca*-Salz + 6 H_2O, Nadeln, 1:6,2/18°. *Ba*-Salz + 6 H_2O, Nadeln, 1:82,2/19° (R. EBERT und V. MERZ, *B.* **9**, 604). Über Arylaminsalze s. R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **43**, T 165. Das Dichlorid der Säure, Platten aus Benzol, schmilzt bei 162° (159°), das Diamid bei 242°. Die Alkalischmelze gibt 2-Naphthol-7-sulfosäure und 2,7-Dioxynaphthalin (s. d.). Lagert sich bei 160° zum Teil in 2,6-Säure um (J. L. HEID, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 3, 844). Darstellung s. 2,6-Säure. Verwendung für 1,3,6-Naphthalintrisulfosäure, 1-Nitronaphthalin-3,6-

HO_3S SO_3H

disulfosäure, 1,8-Dinitronaphthalindisulfosäure, 2-Naphthol-7-sulfosäure, 2,7-Dioxynaphthalin, ferner für Diazopräparate (FABRIQUES DE PROD. CHIM. DE THANN ET DE MULHOUSE, *D. R. P.* 94280). 2,7-Naphthalindisulfosäure wird in großen Mengen dargestellt für den Diphenylnaphthylmethanfarbstoff Naphthalingrün V, Alkaliechtgrün 3G, Eriogrün B; s. Bd. I, 213.

Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure. Amorphe hygroskopische Masse. Das neutrale *Na*-Salz bildet Nadeln mit $4\,H_2O$, die beim Kochen mit Alkohol $2\,H_2O$ verlieren, indem sie zu einem sandigen Krystallpulver zerfallen. Anilinsalz, weiße Spieße, leicht löslich in Wasser (L. GATTERMANN, *B.* 32, 1158). Das Trichlorid schmilzt bei 146°. Die Alkalischmelze bei 250° gibt 3-Oxy-2-methylbenzoesäure (*Kalle, D. R. P.* 91201).

SO_3H | —SO_3H | SO_3H

Darstellung. Man löst 2 Tl. naphthalin-1,5-disulfosaures Natrium in 3 Tl. Monohydrat, setzt bei 40—50° 2,5 Tl. Oleum (70%ig) zu und erhitzt auf 80—90°, bis die Masse dünnflüssig geworden ist und eine Probe in wässeriger Lösung durch Kochsalz nicht mehr gefällt wird, was etwa 3—4h dauert. Man kalkt, sodet und salzt aus (*Kalle, D. P. a.* K 11104; *Friedländer* 4, 530; H. ERDMANN, *B.* 32, 3188; vgl. A. FISCHESSER, *D. P. a.* F 7059; *Friedländer* 4, 516).

Verwendung für 1-Nitronaphthalin-4,6,8-trisulfosäure bzw. 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure (s. d.)

Naphthalin-1,3,6-trisulfosäure krystallisiert in Prismen mit $6\,H_2O$. *Schmelzp.* 170° im Krystallwasser. Hygroskopisch, zerfließlich. Es sind nur die neutralen Salze bekannt, sie sind sehr leicht löslich. *Na*-Salz + $5\,H_2O$, Löslichkeit in Wasser 1 : 2/18°. *K*-Salz + $3\,H_2O$, 1 : 3/18°, *Ba*-Salz + $5\,H_2O$, 1 : 7/18°. Das Trichlorid, Prismen, schmilzt bei 191°, das Trisulfanilid bei 193°. Die Säure läßt sich nicht mehr weiter sulfurieren. In der Alkalischmelze entsteht 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, s. d.

SO_3H | HO_3S— —SO_3H

Darstellung. Zu 128 Tl. auf 162° erhitztes Naphthalin läßt man innerhalb 15′ 280 Tl. Monohydrat zufließen, hält 15′ bei dieser Temperatur, kühlt auf 75° und verdünnt mit 60 Tl. Monohydrat. Dann kühlt man weiter auf 50° und läßt nun innerhalb ½h 450 Tl. Oleum (60%ig) einlaufen. Nun wird langsam auf 165° aufgeheizt und während 6h bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung enthält 65—70% an 1,3,6-Trisulfosäure. Sie wird direkt weiterverarbeitet auf 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure (FIERZ, Farbenchemie III, 15).

Durch Kalken, Soden, Eindampfen und Aussalzen läßt sich das neutrale Natriumsalz gewinnen, es ist unrein. Vgl. das Verfahren des *D. R. P.* 38281, O. GÜRKE und CH. RUDOLPH. Man kann für die Darstellung der 1,3,6-Trisulfosäure auch von der α-Naphthalinsulfosäure, oder von der 1,6- oder der 2,7-Disulfosäure ausgehen; die Methoden sind nicht technisch.

Verwendung. Die Verbindung ist die wichtigste Naphthalintrisulfosäure. Sie dient als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-3,6-disulfosäure, 1,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (FRIEDLÄNDER, *B.* 30, 1462; *Agfa, D. R. P.* 42261), 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure (aus welcher *H*-Säure und Chromotropsäure gewonnen werden), ferner als Stabilisator für Diazoverbindungen (*Ciba, Schw. P.* 108 486, 127 430—127 437).

Naphthalin-1,3,7-trisulfosäure. Die Säure ist kaum erforscht. Neutrales *Na*-Salz, Krusten, leicht löslich. Das Trichlorid schmilzt bei 165°. Darstellung. Man löst in 300 Tl. Monohydrat 100 Tl. 2,6-naphthalindisulfosaures Natrium, versetzt mit 90 Tl. Oleum (66%ig) und erwärmt auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Kochsalzlösung kein disulfosaures Natrium mehr ausscheidet (*Cassella, D. R. P.* 75432) Verwendung für 1-Nitronaphthalin-3,5,7-trisulfosäure und für stabile Diazopräparate (*Ciba, Schw. P.* 127 430—437).

SO_3H | HO_3S— —SO_3H

Naphthalin-1,3,5,7-tetrasulfosäure, die einzige existierende Tetrasulfosäure des Naphthalins, krystallisiert aus *konz.* Schwefelsäure in Nadeln. Die neutralen Salze sind äußerst leicht löslich. Das *Ba*-Salz ist bimorph, bei 35° krystallisiert es mit $8\,H_2O$, große, körnige Krystalle, beständig, bei 20° mit $14\,H_2O$, große, an der Luft verwitternde Prismen. Die Säure läßt sich schwer in das Tetrasulfochlorid überführen; *Schmelzp.* 261—262° (H. E. FIERZ und F. SCHMID, *Helv. chim. Acta* 4, 381). In der Alkalischmelze entsteht zunächst eine Naphtholtrisulfosäure, dann die

SO_3H | SO_3H— —SO_3H | SO_3H

1,3-Dioxynaphthalin-5,7-disulfosäure neben der 1,5-Dioxy-3,7-disulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 79054, 80464, 89242; FRIEDLÄNDER, *B.* 29, 1613). Läßt sich nicht mehr nitrieren.

Darstellung. 128 Tl. Naphthalin werden bei 160° mit 140 Tl. Monohydrat β-sulfuriert. Man kühlt auf 100°, versetzt mit 60 Tl. Monohydrat, kühlt weiter auf 40° und läßt 600 Tl. Oleum (66%ig) zufließen. Nun erwärmt man auf 160° und rührt 5h. Die freie Säure fällt beim Erkalten zum größten Teile aus. Eine scharfe Trennung, z. B. über die Salze, ist schwierig. Die Säure kann man auch darstellen, ausgehend von der Naphthalin-1,5-disulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 40893) oder von der 2,6-Säure (*Bayer, D. R. P.* 79054, 80464); vgl. auch SENHOFER, *Monatsh. Chem.* 3, 112.

Verwendung für 1,3-Dioxynaphthalin-5,7-disulfosäure, 1,5-Dioxynaphthalin-3,7-disulfosäure (technisch nicht wichtig) und für haltbare Diazopräparate (*I. G., D. R. P.* 426 033, 438 743).

Alkyl- und Aralkylnaphthalinsulfosäuren.

Die Alkyl- und Aralkylnaphthalinsulfosäuren sind wichtige Hilfsprodukte in der Textilchemie. Sie werden dargestellt durch Alkylieren bzw. Aralkylieren einerseits von Naphthalinmonosulfosäuren, andererseits von Naphthalin mit nachträglicher Sulfurierung. Je nach der Art und Menge des Alkylierungsmittels — Isopropylalkohol, *n*-Butylalkohol, Benzylchlorid sind die gebräuchlichen — und je nach der Naphthalinsulfosäure bzw. der Sulfurierungsmethode entstehen die verschiedensten Mono- und Dialkylderivate. Ihre praktisch wichtigen Eigenschaften sind abhängig von der Stellung der Alkyl- und Sulfogruppen im Molekül. Bemerkenswert ist, daß verschiedene Produkte gebildet werden, je nachdem man Naphthalin zuerst alkyliert und darauf sulfuriert oder zuerst sulfuriert und dann alkyliert. Die Sulfurierung von Alkylnaphthalinen bei niederer Temperatur (20—80°) gibt vorwiegend α-Sulfosäuren, bei höherer Temperatur (160—180°) β-Sulfosäuren, analog der α- und β-Naphthalinmonosulfosäure. Die Reaktionen verlaufen nicht einheitlich, die technischen Produkte sind komplizierte Gemische. Durch Kondensation mit Formaldehyd oder Schwefelchlorür lassen sich höher-molekulare Verbindungen darstellen.

Im folgenden sind die wichtigsten Patente kurz erwähnt:

Mono-n-butyl-β-naphthalinsulfosäure, *I. G., D. R. P.* 459 605, 449 114; Diisopropylnaphthalin-β-sulfosäure, *BASF, D. R. P.* 336 558, 407 240; Di-n-butyl-α-naphthalinsulfosäure, *I. G., D. R. P.* 481 995, 451 421; Di-n-butyl-β-naphthalinsulfosäure, *I. G., D. R. P.* 493 875; Monobenzylnaphthalinsulfosäure, *I. G., D. R. P.* 472 289, 472 959; Dibenzylnaphthalinsulfosäure, *M. L. B., D. R. P.* 436 881, 416 904, *I. G., D. R. P.* 466 361; Benzyl-n-butylnaphthalinsulfosäure, *I. G., D. R. P.* 449 113; Formaldehyd- bzw. Schwefelchlorürkondensationsprodukte von n-Butyl-, n-Propylnaphthalinsulfosäuren, *I. G., D. R. P.* 455 588, 497 627.

In einer interessanten Arbeit von H. MEYER sind einige dieser Alkylnaphthalinsulfosäuren isoliert und rein dargestellt worden. Durch Sulfurierung von Monoisopropylnaphthalin bei 60° entsteht ein Gemisch von vorwiegend 1-Isopropylnaphthalin-4-sulfosäure (Anilinsalz, *Schmelzp.* 190°) und der 2-Isopropylnaphthalin-1-sulfosäure (farblose Nadeln, Anilinsalz, *Schmelzp.* 209°, Chlorid, *Schmelzp.* 61°). Aus der β-Naphthalinsulfosäure durch Alkylierung mit 2 *Mol.* Isopropylalkohol erhält man die 1,6-Diisopropylnaphthalin-3(oder 7)-sulfosäure, Nekal A (*K*-Salz + + 1 H_2O, Nadeln, o-Toluidinsalz *Schmelzp.* 215°, Chlorid *Schmelzp.* 71°), aus der α-Naphthalinsulfosäure unter gleichen Bedingungen vorwiegend eine Diisopropyl-α-sulfosäure (Chlorid *Schmelzp.* 119°) (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* 53/54, 721).

Darstellung, z. B. Nekal A: 384 Tl. Naphthalin werden mit 450 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 170° β-sulfuriert (s. d.). Man kühlt auf 120°, läßt bei dieser Temperatur innerhalb 4—6h ein Gemisch von 380 Tl. Isopropylalkohol und 265 Tl. *konz.* Schwefelsäure zulaufen und rührt einige Stunden. Beim Erkalten bilden sich 2 Schichten, man trennt. Die obere Schicht, die Diisopropylnaphthalin-β-sulfosäure + Isomere enthaltend, wird mit Soda neutralisiert und getrocknet.

An Stelle der erwähnten Alkylierungsmittel sind zur Umgehung eine Reihe anderer mit ähnlichem Erfolg angewendet worden, so Methyl- und Äthylalkohol (*I. G., D. R. P.* 476 906, 478 332), Propylen und Butylen (*Schw. P.* 135 215, *I. G., E. P.* 322 005), 1,3-Butylenglykol (*I. G., F. P.* 608 949), Furfurol (BRITISH CELANESE, *E. P.* 322 737), Benzoin (CIBA, *Schw. P.* 130 420) u. a. m.

Verwendung als Netz-, Emulgier-, Dispergier- und Schaummittel, als Bohröle, Gerbstoffe (*I. G., D. R. P.* 393 697), Feuerlösch- und Feuerschutzmittel (*I. G., E. P.* 319 083, 326 253), Insektenvertilgungsmittel (*I. G., D. R. P.* 407 240, daher der Name Nekal, necare = töten) und als Antisepticum. Die Verbindungen sind besonders wertvoll als Zusätze zum Färben, Waschen, Walken nnd Carbonisieren infolge ihrer egalisierenden, reservierenden und faserschützenden Eigenschaften.

Handelsprodukte sind: Nekal BX, AS, Leonil SB, B, SBS, Eunaphthol K (*I. G.*), Neomerpin N (POTT & CIE.) (s. auch Textilöle).

Mit einem Fettlöser zusammen: Eulysin A, Nekal AEM (+ Leim), Leonil ME (+ Leim), Servital A (+ Soda), Feltron C, Laventin BL, KB (+ Terpen), Ramasit WD (*I. G.*), Floranil M (+ Amylacetat), Eucarnit (+ Trichloräthylen), Novocarnit (H. TH. BOEHME), Flerhenol PF (+ Trichloräthan) (FLESCH), Neomerpin (+ Methylcyclohexanol), Citomerpin (POTT & CIE.). Siehe A. LANDOLT, *Melliands Textilber.* **11**, 610, **9**, 759. Über die Eigenschaften, Anwendung, Bestimmung der Netzfähigkeit vgl. *Melliands Textilber.* 8, 66, 349, 538; *Ztschr. f. ges. Textilind.* 30, 405.

Naphthalincarbonsäuren.

Von den vielen bekannten Naphthalincarbonsäuren haben in neuerer Zeit einige wenige für die Farbstoffindustrie Interesse gefunden.

Naphthalin-2-carbonsäure, β-Naphthoesäure. Monokline Nadeln aus Ligroin, *Schmelzp.* 182°, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. *Na*-Salz + $\frac{1}{2}H_2O$, Täfelchen, leicht löslich in Wasser. *Ca*-Salz + $3\,H_2O$, Nadeln, Löslichkeit 1 : 1800/15°. Die Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure gibt Phthalsäure; der Methylester schmilzt bei 77°, das Säurechlorid bei 43°, das Säureamid bei 192° (VIETH, *A.* **180**, 320), das Nitril bei 60°.

$-CO_2H$

Darstellung aus β-Naphthalinsulfosäure mit Kaliumcyanid (VIETH, *A.* **180**, 305) oder aus β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kupfercyanür nach SANDMEYER (E. BAMBERGER, *B.* **20**, 1116) und Verseifen des entstandenen Nitrils (A. v. BAEYER, *A.* **266**, 187; W. LUDEWIG, *A.* **379**, 351, vgl. J. LOEVENICH, *B.* **60**, 322).

Verwendung für Küpenfarbstoffe vom Typus der acylierten Aminoanthrachinone, Algolfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 432579).

Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, Naphthalsäure. Nadeln aus Alkohol. Die Säure geht beim Erhitzen auf 150° in das Anhydrid über, glänzende Prismen aus *konz.* Salpetersäure, *Schmelzp.* 266°, schwer löslich in Alkohol, leicht in *konz.* Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz. Mit verdünnten Alkalien z. B. gekocht, bildet es leicht wieder die Dicarbonsäure bzw. ihre Alkalisalze. Sowohl die Säure wie ihr Anhydrid geben in der Resorcinschmelze Fluoresceinreaktion. Durch Kochen des Anhydrids mit *konz.* Ammoniak bildet sich das Imid, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 300°, mit Arylaminen die Arylimide, z. B. Phenylimid, Nadeln, *Schmelzp.* 202° (C. GRAEBE, *B.* **25**, 653; *A.* **276**, 6; JAUBERT, *Gazz. Chim. Ital.* **25**, I, 246. Über Halogen-, Sulfo-, Nitro-, Amino- und Oxyderivate der Naphthalsäure, des Anhydrids oder Imids, vgl. F. ANSELM, *B.* **32**, 3288; G. J. LENCK, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 1831; K. DZIEWOŃSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 649; A. OSTROGOVICH, *Gazz. Chim. Ital.* **41**, II, 757.

$HO_2C \quad CO_2H$

Darstellung durch Oxydation von Acenaphthen mit Chromsäure (BEHR und DORP, *A.* **172**, 266; C. GRAEBE, *B.* **25**, 653), mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (THE BARRETT CO., *A. P.* 1423980), mit alkalischem Permanganat (G. CHARRIER, *Gazz. Chim. Ital.* **54**, 988; **57**, 736) oder katalytisch mit Vanadin-Kontakt (*I. G., D. R. P.* 428088, 441163; THE BARRETT CO., *A. P.* 1649833).

Verwendung. Naphthalsäureimid für Küpenfarbstoffe der Perylenreihe (M. KARDÓS, *D. R. P.* 276357/8, 276956; *Kalle, D. R. P.* 394794) und für indigoide Farbstoffe (*Kalle, D. R. P.* 366097). 4-Aminonaphthalsäureanhydrid, -imid, -arylimid für Küpenfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 491429), Acetatseidenfarbstoffe (*I. G., D. P. a.* J 33322), für saure Wollfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 494446). 3-Oxy-naphthalsäure für Azofarbstoffe (*Ciba, D. R. P.* 446930, 457388; vgl. *I. G., D. R. P.* 496063).

Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, weiße glänzende Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, Eisessig und Alkohol. Ist beständig gegen Brom, *konz.* Schwefelsäure und *konz.* Salpetersäure. Die Schmelze mit Resorcin gibt Fluoresceinreaktion. Beim Erhitzen auf 140°, beim Kochen mit Eisessig, ebenso mit Salpetersäure bei 160°, entsteht das Dianhydrid, glänzende Prismen. Erwärmt man dieses mit Ammoniak, so erhält man das Diimid, strohgelbe Krystalle (E. BAMBERGER, *A.* **240**, 182).

$HO_2C \quad CO_2H$

$HO_2C \quad CO_2H$

Darstellung. Man kondensiert Acenaphthen mit Malonylchlorid zum Periacenaphthenindandion und oxydiert mit Kaliumpermanganat (*I. G.*, *D. R. P.* 439 511). Über Oxydation von Pyrensäureanhydrid vgl. *A.* **240**, 182.

Verwendung. Die Kondensationsprodukte mit o-Diaminen bzw. o-Nitraminen sind Küpenfarbstoffe (*I. G.*, *D. R. P.* 430 632, 438 197, 456 236, 457 980).

Nitronaphthalinsulfosäuren.

Die Nitronaphthalinsulfosäuren sind von großer technischer Bedeutung. Aus den Sulfosäuren durch Nitrierung gewonnen (wenige Ausnahmen), bilden sie das Zwischenglied in der Fabrikation der wichtigen Naphthylaminsulfosäuren. Trotz der Mannigfaltigkeit der zu erzielenden Nitroprodukte ist der eigentliche Nitrierungsprozeß sehr einfach und wird stets nach ein und derselben Methode ausgeführt. Die in Schwefelsäuremonohydrat suspendierte oder gelöste Sulfosäure (freie Sulfosäuren nitrieren sich im allgemeinen leichter als die entsprechenden Salze), oder meistens das durch Sulfurierung von Naphthalin erhaltene Reaktionsprodukt wird in der Kälte mit der berechneten Menge Salpetersäure von verschiedener Konzentration versetzt und die Nitrierung durch längeres Rühren bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur zu Ende geführt. Die Nitrosäuren werden im großen nur selten isoliert, sie werden direkt sauer oder neutral zu den Naphthylaminsulfosäuren reduziert und diese getrennt. Infolge der verwickelten Isomerieverhältnisse des Ausgangsmaterials entstehen bei der Nitrierung nur selten einheitliche Produkte, meist Gemische verschiedener Nitrosulfosäuren.

Nitronaphthalinmonosulfosäuren enthalten die Nitrogruppe immer in α-Stellung. Sie werden dargestellt durch Nitrierung der α- oder β-Naphthalinmonosulfosäure oder aus α-Nitronaphthalin durch Sulfurierung. Die Nitrierung der Naphthalinsulfosäure gibt als Hauptprodukt (75%) 1-Nitronaphthalin-8-sulfosäure, daneben (20%) 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure und wenig 1,4-Nitrosäure (A. Laurent, *Compt. rend. Acad. Sciences* **31**, 537; *A.* **72**, 298; H. Erdmann, *A.* **247**, 311; **275**, 230; P. T. Cleve, *Bull. Soc. chim. France* [2] **24**, 514; *B.* **23**, 958). Die Sulfurierung von α-Nitronaphthalin liefert in einer Ausbeute von 80% 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure neben geringen Mengen der 1,6- und 1,7-Isomeren (A. Laurent, a. a. O.; H. Erdmann, *A.* **247**, 311; W. Palmaer, *B.* **21**, 3260). Aus β-Naphthalinmonosulfosäure erhält man beim Nitrieren zu fast gleichen Teilen (etwa 80—85%) die 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfosäure, daneben wenig 1,3-Säure (P. T. Cleve, *Bull. Soc. chim. France* [2] **26**, 444, **29**, 414; *B.* **19**, 2179; **21**, 3260; H. Erdmann, *A.* **275**, 236; *Cassella*, *D. R. P.* 67017). Die Ergebnisse dieser Verfahren sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

Nitronaphthalindisulfosäuren werden meist direkt aus dem Sulfurierungsgemisch, das aus Naphthalin nach beschriebenen Methoden erhalten wird, durch Nitrierung dargestellt; seltener geht man von reinen Disulfosäuren aus. Die Isomerieverhältnisse sind verwickelt und noch nicht genau erforscht. Aus 1,5-Naphthalindisulfosäure entsteht als Hauptprodukt (65—70%) die 1-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure, als Nebenprodukt (30—35%) 2,4,8-Nitrodisulfosäure (*Agfa*, *D. R. P.* 45776; *Cassella*, *D. R. P.* 65997; P. Friedländer, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 289), aus 1,6-Di-

sulfosäure vorwiegend 1-Nitronaphthalin-3,8-disulfosäure neben je etwa 10% 2,4,7- und 1,4,7-Nitrodisulfosäure (*Agfa D. R. P.* 45776; EWER & PICK, *D. R. P.* 52724; A. BERNTHSEN, *B.* **22**, 3327; G. SCHULTZ, *B.* **23**, 77; A. ARMSTRONG, *B.* **24**, R. 718). In der Technik wird direkt das Gemisch der Disulfosäuren 1,5 und 1,6 nitriert. Die Nitrierung der 2,6-Naphthalindisulfosäure gibt einheitlich 1-Nitro-3,7-disulfosäure, diejenige der 2,7-Säure 1-Nitronaphthalin-3,6-disulfosäure (L. FREUND, *D. R. P.* 27346; ALÉN, *B.* **17**, R. 436; *Bull. Soc. chim. Franc.* **39**, 63; A. ARMSTRONG, *Proceed. Chem. Soc.* **1895**, 82). Auch hier nitriert man direkt das Gemisch von 2,6- und 2,7-Disulfosäure.

Nitronaphthalintrisulfosäuren, dargestellt aus den Trisulfurierungsgemischen (s. d.) durch Nitrierung, sind wichtige Zwischenprodukte für *H*-, *K*- und *B*-Säure. Aus der 1,3,5-Naphthalintrisulfosäure entsteht die 1-Nitronaphthalin-4,6,8-trisulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 80741), aus der 1,3,6-Trisulfosäure die 1-Nitro-3,6,8-trisulfosäure (H. KOCH, *D. R. P.* 56058; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **4**, 386), aus der 1,3,7-Trisulfosäure die 1-Nitronaphthalin-3,5,7-trisulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 75432).

Die 1,3,5,7-Naphthalintetrasulfosäure läßt sich nicht nitrieren (H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **4**, 382).

Dinitronaphthalinsulfosäuren. Durch Weiternitrieren der Nitronaphthalinmono- und -disulfosäuren bilden sich Dinitroderivate; die Nitrotrisulfosäuren dagegen lassen sich aus konstitutionellen Gründen nicht weiter nitrieren. Die zweite Nitrogruppe tritt stets in den NO_2-freien Kern und bevorzugt bei den Nitromonosulfosäuren die 5- oder 8-Stellung zum NO_2, bei den α-Nitrodisulfosäuren die meta-Stellung zur Sulfogruppe. Aus 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure entsteht die 1,8-Dinitronaphthalin-4-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 70019), aus 1,6-Nitrosulfosäure die 1,8-Dinitronaphthalin-3-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 67017; vgl. auch die Sulfurierung von 1,8-Dinitronaphthalin, *M. L. B., D. R. P.* 117268), aus 1,7-Nitrosulfosäure die 1,5,7-Dinitrosulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 85058; vgl. die Sulfurierung von 1,5-Dinitronaphthalin, *Cassella, D. R. P.* 85058). Die 1,4,8- und 2,4,8-Nitronaphthalindisulfosäure geben die identische 1,6-Dinitronaphthalin-4,8-disulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 72665), ebenso die 1,3,8- und 2,4,7-Nitrodisulfosäure die 1,6-Dinitro-3,8-disulfosäure. Die Nitrierung der 1-Nitronaphthalin-3,6-disulfosäure bzw. die Dinitrierung der 2,7-Naphthalindisulfosäure liefert 1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfosäure (ALÉN, *Bull. Soc. chim. France* **39**, 63; *B.* **17**, R 435), diejenige der 1,3,7-Nitrodisulfosäure bzw. 2,6-Naphthalindisulfosäure die 1,5-Dinitro-3,7-disulfosäure (*Cassella D. R. P.* 61174).

1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure krystallisiert aus Wasser in hellgelben, glänzenden Nadeln mit $4\,H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. Sie verliert über Chlorcalcium $2\,H_2O$ und wird bei 110° wasserfrei. *Na*-Salz + $^1/_2\,H_2O$, Nadeln, sehr leicht löslich. *K*-Salz + $1\,H_2O$, Tafeln aus verdünnter, Blättchen aus *konz.* Lösung, Löslichkeit in Wasser 1:47/15°, 1:25/20° 1:4/100°. *Ca*-Salz + $2\,H_2O$, hellgelbe glänzende Blättchen, 1:294/16°, 1:13/100°. *Ba*-Salz + $3\,H_2O$, Nadeln, schwer löslich. Das Chlorid schmilzt bei 113°, das Amid bei 225°, der Methylester bei 117,5° (P. T. CLEVE, *B.* **10**, 1722; *Bull. Soc. chim. France* [2] **24**, 511; H. ERDMANN, *A.* **247**, 311; **275**, 235). Durch Nitrierung entsteht 1,8-Dinitronaphthalin-5-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 70019), durch Chlorierung mit Chlorat in salzsaurer Lösung bei Siedetemperatur 1-Nitro-5-chlornaphthalin, farblose Nadeln, *Schmelzp.* 111° (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **55**, 45; *Kalle, D. R. P.* 343147).

(NO_2 / SO_3H – Strukturformel)

Darstellung. *a)* 128 Tl. Naphthalin werden α-sulfuriert, wie auf S. 794 beschrieben. Das Sulfurierungsgemisch kühlt man auf 10–15°, läßt langsam 103 Tl. Salpetersäure (60%ig) zulaufen und rührt 12h. Es haben sich 33 Tl. 1,5- und 100 Tl. 1,8-Nitronaphthalinsulfosäure gebildet. Eine scharfe Trennung der Nitrosäuren gelingt über die Calciumsalze – das 1,8-Salz ist leicht löslich –; doch zieht man es in der Technik vor, zuerst zu reduzieren und darauf die Aminosäuren zu trennen (FIERZ, Farbenchemie III, 35).

b) Um vorwiegend 1,5-Nitronaphthalinsulfosäure zu erhalten, arbeitet man, wie folgt: 1 Tl. α-Nitronaphthalin wird in 2 Tl. Monohydrat gelöst und mit 1 Tl. Oleum (60%ig) bei 90° sulfuriert. Man isoliert die Säure mittels des gut krystallisierenden, schwer löslichen Calciumsalzes (80%) durch Kalken, wobei geringe Mengen der Calciumsalze der 1-Nitro-6- und 7-sulfosäure (15—20%) in Lösung bleiben, kann sie aber auch direkt nach Zusatz von Wasser als Natriumsalz aussalzen (A. Laurent, *Compt. rend. Acad. Sciences* **31**, 537).

Über die Nitrierung des Naphthalin-1-sulfochlorids zum 1,5- und 1,8-Nitrosulfochlorid vgl. A. Erdmann, *A.* **275**, 235.

Verwendung für 1-Naphthylamin-5-sulfosäure, 1,8-Dinitronaphthalin-4-sulfosäure.

1-Nitronaphthalin-6-sulfosäure. Gelbe Nadeln von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Na*-Salz + 3 H_2O, gelbe Krusten, leicht löslich. *K*-Salz wasserfrei, Tafeln, 1:29/20°. *Ca*-Salz + 1 H_2O, Blättchen, leicht löslich. *Ba*-Salz + 1 H_2O, Blättchen, 1:782/22°. Das Chlorid schmilzt bei 126°, das Amid bei 184° (P. T. Cleve, *Bull. Soc. chim. France* [2] **26**, 444; **29**, 414; H. Erdmann, *A.* **275**, 250).

NO_2 / HO_3S—

Darstellung. 128 Tl. Naphthalin werden nach Witt β-sulfuriert, wie auf S. 794 beschrieben. Das Sulfurierungsgemisch kühlt man auf 120° und drückt es in 150 Tl. gekühlte *konz.* Schwefelsäure, so daß die Temperatur am Schluß 50° beträgt. Tiefer darf man nicht gehen, da sonst die ganze Masse erstarrt. Nun beginnt man die Nitrierung. Schon nach Zusatz weniger Prozente Salpetersäure ist ein Dickwerden nicht mehr zu befürchten; man kühlt auf 20°, später sogar auf 10°. In 3—4h sollen 103 Tl. Salpetersäure (60%ig) zugeflossen sein; man läßt 5h rühren, gibt darauf in Wasser, kalkt und filtriert. Die Lösung der Calciumsalze reduziert man in der Technik zu Aminosäuren und trennt diese. Will man die Nitrosäuren darstellen, so fraktioniert man die Bariumsalze; das 1,6-*Ba*-Salz ist schwer löslich. Ausbeute 80%, an 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfosäure zu gleichen Teilen (Fierz, Farbenchemie III, 31).

Über die Nitrierung des β-Naphthalinsulfochlorids zu 1,6- und 1,7-Nitrosulfochlorid vgl. H. Erdmann, *A.* **275**, 250.

Verwendung als Zwischenprodukt für 1-Naphthylamin-6-sulfosäure, 1,8-Dinitronaphthalin-3-sulfosäure bzw. 1,8-Naphthylendiamin-3-sulfosäure (*Cassella, D.R.P.* 67017).

1-Nitronaphthalin-7-sulfosäure. *K*-Salz + $^1/_2 H_2O$, gelbe Nadeln, sehr leicht löslich. *Ba*-Salz + $3^1/_2 H_2O$. Nadeln, Löslichkeit 1:377/17°, 1:9,1/100°. Das Chlorid schmilzt bei 167°, das Amid bei 223° (W. Palmaer, *B.* **21**, 3260). Die Nitrierung bei 0° gibt 1,5-Dinitronaphthalin-3-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 85058). Darstellung s. bei 1-Nitronaphthalin-6-sulfosäure. Verwendung für 1-Naphthylamin-7-sulfosäure, Cleve-Säure 1,7 (s. d.).

NO_2 / HO_3S—

1-Nitronaphthalin-8-sulfosäure. Gelbe glänzende Nadeln + 3 H_2O, *Schmelzp.* 98° (im Krystallwasser), bei 115° Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. *K*-Salz + H_2O, Nadeln, oder + $2^1/_2 H_2O$, Blättchen, dimorph, leicht löslich. *Ca*-Salz + $4^1/_2 H_2O$, Blättchen. *Ba*-Salz + $2^1/_2 H_2O$, Krusten (H. Erdmann, *A.* **247**, 313; **275**, 231; P. T. Cleve, *B.* **23**, 958). Säurechlorid *Schmelzp.* 161°, Säureamid *Schmelzp.* 185°, Säureanilid *Schmelzp.* 173°. Beim Reduzieren, Diazotieren und Verkochen entsteht quantitativ 1,8-Naphthsulton, *Schmelzp.* 154°, beim Chlorieren mit Chlorat und Salzsäure 1,8-Nitrochlornaphthalin, *Schmelzp.* 94° (P. Friedländer, *B.* **55**, 45; *Kalle, D. R. P.* 343147).

HO_3S NO_2

Darstellung s. 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure. Verwendung für 1-Naphthylamin-8-sulfosäure (s. d.).

1-Nitronaphthalin-3,6-disulfosäure krystallisiert in feinen Nadeln, sehr leicht löslich. Nur die neutralen Salze sind bekannt; sie sind leicht löslich. *Na*-Salz + 6 H_2O, Nadeln. *K*-Salz + 3 H_2O, Nadeln. *Ca*-Salz + 5 H_2O, Nadeln. *Ba*-Salz + 5 H_2O, ziemlich schwer löslich. Das Dichlorid schmilzt bei 140°, das Diamid bei 287° (Alén, *B.* **17**, R. 436).

NO_2 / HO_3S— —SO_3H

Darstellung. 128 Tl. Naphthalin werden disulfuriert, wie bei 2,6-Naphthalindisulfosäure beschrieben. Das Sulfurierungsgemisch wird auf 15° gekühlt und mit 103 Tl. Salpetersäure (60%ig) innerhalb 2h nitriert. Nach 6stündigem Rühren gibt man in 2000 Tl. Wasser und salzt mit 300 Tl.

Kochsalz aus. Die 1-Nitronaphthalin-3,6-disulfosäure fällt aus, die Isomeren 1,3,7 u. s. w. bleiben in Lösung. In der Technik wird gekalkt, mit Soda umgesetzt und die Lösung der Natriumsalze direkt reduziert (FIERZ, Farbenchemie III, 29; L. FREUND, *D. R. P.* 27346).

Verwendung für 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure (FREUNDsche Säure).

1-Nitronaphthalin-3,7-disulfosäure krystallisiert aus Benzol in Schuppen mit 1 *Mol.* Krystallbenzol. Neutrale Salze: *Na*-Salz + H_2O, Nadeln. *Ca*-Salz + 2 H_2O, Nadeln, leicht löslich. *Ba*-Salz + 2 H_2O, Blättchen, schwer löslich. Dichlorid *Schmelzp.* 191°, Diamid *Schmelzp.* 300° (ALÉN, *B.* **17**, R. 437).

NO_2 — HO_3S — SO_3H

Darstellung. Die Säure entsteht neben 1,3,6-Nitrodisulfosäure (s. d.), kann aber auch aus reiner 2,6-Naphthalindisulfosäure durch Nitrieren nach gleichem Verfahren erhalten werden. Verwendung für 1,3,7-Naphthylamindisulfosäure (ohne Bedeutung).

1-Nitronaphthalin-3,8-disulfosäure. Neutrales *K*-Salz, wasserfrei, gelbe Nadeln. Beim Kochen mit *konz.* Natronlauge entsteht 1-Nitroso-4-naphthol-3,8-disulfosäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1535). Entsteht durch Nitrierung der 1,6-Naphthalindisulfosäure neben der 1,4,7- und 2,4,7-Nitrodisulfosäure (*Agfa, D. R. P.* 45776; EVER & PICK, *D. R. P.* 52724). Verwendung für 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure (s. d.).

1-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure. *Na*-Salz leichter löslich als dasjenige des 2,4,8-Isomeren. Durch Chlorieren mit Chlorat und Salzsäure bildet sich 1-Nitro-4,8-dichlornaphthalin, *Schmelzp.* 142° (P. FRIEDLÄNDER, *B.* 55, 45; *Kalle, D. R. P.* 343 147). Darstellung durch Nitrierung der 1,5-Naphthalindisulfosäure neben der 2,4,8-Säure (*Agfa, D. R. P.* 45776; *Cassella, D. R. P.* 65997). Für 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure (s. d.).

2-Nitronaphthalin-4,8-disulfosäure. *Na*-Salz glänzende Nadeln. Die Chlorierung mit Chlorat und Salzsäure gibt 2-Nitro-4,8-dichlornaphthalin, *Schmelzp.* 132° (P. FRIEDLÄNDER, *B.* 55, 45). Darstellung neben der 1,4,8-Nitrodisulfosäure durch Nitrierung der 1,5-Naphthalindisulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 65997). Verwendung für 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure (s. d.).

Zur Darstellung dieser 3 Nitronaphthalindisulfosäuren nitriert man in der Technik das Gemisch der 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäuren. Eine Trennung bietet Schwierigkeiten (vgl. NATIONALE ANILINE & CHEMICAL CO., *A. P.* 1756537); man reduziert daher vorerst und trennt die Aminosäuren. Näheres s. entsprechende Naphthylamindisulfosäuren.

1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure. Die freie Säure bildet blaßgelbe, feine Nadeln, zerfließt an der Luft. Neutrales *Na*-Salz + 6 H_2O, gelborange Nadeln. Neutrales *Ba*-Salz + 8 H_2O, gelbe Warzen, verwittert. Die saure oder neutrale Reduktion gibt 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure (s. d.). Beim Kochen mit Ammoniak unter Druck bei 100° entsteht 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 176 621).

HO_3S — NO_2 — HO_3S — SO_3H

Darstellung. *a)* 128 Tl. Naphthalin werden über 1,6-Disulfosäure trisulfuriert, wie auf S. 797 beschrieben, und nitriert wie *b)*.

b) Man trisulfuriert Naphthalin über die 2,7-Disulfosäure und nitriert wie folgt: 128 Tl. Naphthalin werden bei 165° innerhalb 15–20' mit 260 Tl. Monohydrat versetzt. Alsdann kühlt man auf 125°, rührt 4h, läßt 420 Tl. Oleum (60%ig) zulaufen und erwärmt 6h auf 170°. Nach dieser Zeit erniedrigt man die Temperatur auf 15° und nitriert mit 103 Tl. Salpetersäure (60%ig) während 3h. Nach 10h gibt man in 1500 Tl. Wasser. Die 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure (65–70% d. Th., den Rest bilden wertlose Isomere) läßt sich glatt aussalzen. In der Technik ist diese Operation unmöglich, weil die Aufarbeitung der sauren Mutterlaugen unüberwindliche Schwierigkeiten bietet. Das Sulfurierungsgemisch wird darum direkt als solches sauer reduziert oder zuerst gekalkt, gesodet und neutral reduziert (FIERZ, Farbenchemie III, 15, 24; KOCH, *D. R. P.* 56058).

Verwendung für 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure (s. d.)

1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfosäure. Neutrales *Na*-Salz + H_2O, gelbe Nadeln, sehr leicht löslich. *K*-Salz + 4 H_2O oder wasserfrei, dimorph. *Ba*-Salz + 5 H_2O, Prismen, leicht löslich (ALÉN, *B.* **17**, R. 436). Benzidinsalz, hellgelbe Prismen, bei 275° Zersetzung, Löslichkeit in Wasser 1 : 2770/20° (R. FORSTER, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 964). Disulfochlorid *Schmelzp.* 218–219°. Mit Sulfitlösung unter Druck entsteht *H*-Säure (*Bayer, D. R. P.* 113 944), beim Kochen mit verdünnter Natronlauge 1-Nitroso-8-nitro-4-naphthol-3,6-disulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 113 063).

O_2N — NO_2 — HO_3S — SO_3H

Darstellung durch Dinitrieren der reinen 2,7-Naphthalindisulfosäure, technisch des 2,6- und 2,7-Disulfurierungsgemisches (s. S. 796) mit oleumhaltiger Mischsäure bei 20°. Man erwärmt 12h auf 50°, gibt in Wasser und salzt aus.

Verwendung für 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure. Über die 1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfosäure wurde früher in einigen Fabriken *H*-Säure fabriziert.

Aminonaphthaline.

1-Aminonaphthalin, α-Naphthylamin, krystallisiert in rhombischen, abgeplatteten Nadeln aus verdünntem Alkohol oder Äther, in Säulen aus Anilin; *Schmelzp.* 49,3⁰, *Kp* 300,8⁰, D_{20}^{20} 1,171. Löslichkeit in Wasser 1:600/20⁰. Sublimierbar. Mit gewöhnlichem Wasserdampf schwer flüchtig, leichter mit überhitztem, sehr leicht mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum (etwa 1:0,5) (vgl. A. VIRTANEN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 3138). Reagiert neutral gegen Phenolphthalein, gegen Helianthin als einsäurige Base.

NH_2

α-Naphthylamin gibt mit Säuren schwer lösliche, gut krystallisierbare Salze. Chlorhydrat, $C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$, lange Nadeln. Löslichkeit in Wasser 1 : 26,5/20⁰, leicht bei 100⁰ und in Alkohol, schwer in verdünnter Salzsäure. Sublimiert bei 200⁰, Sulfat $(C_{10}H_7 \cdot NH_2)_2H_2SO_4 + 2\,H_2O$, weiße Schuppen, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Pikrat grüngelbe Prismen aus Alkohol, *Schmelzp.* 161⁰, Löslichkeit 1 : 1115/20⁰. Die Molekülverbindung mit Dinitrobenzol schmilzt bei 65⁰, mit Dinitrochlorbenzol, blutrote Krystalle, bei 72⁰ (C. A. BÜHLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 3168; 52, 1939), mit Chlorzink bei 253⁰ (B. MENSCHUTKIN, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2650).

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, erzeugen in der Lösung der Salze einen azurblauen Niederschlag, der bald purpurfarbig wird (Unterschied von β-Naphthylamin). Chromsäure oxydiert zu Naphthochinon und Phthalsäure, Eisenoxyd und Schwefelsäure führen zum Naphthidin (F. REVERDIN, *Chem.-Ztg.* **16**, 1687). Die alkoholische Lösung gibt mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol eine gelbe Färbung, die mit Salzsäure nach Rot, bei überschüssiger Base nach Violett umschlägt unter Bildung von Aminoazonaphthalin-chlorhydrat (LIEBERMANNsche Reaktion, C. LIEBERMANN, *A.* **183**, 265); mit überschüssiger salpetriger Säure und nachträglichem Erwärmen entsteht 2-Nitro-1-naphthol, *Schmelzp.* 127⁰ (P. SAHAY YARMA, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1433).

Beim Kochen mit Ameisensäure bildet sich α-Formnaphthalid, Nadeln aus Benzol, *Schmelzp.* 138⁰ (C. LIEBERMANN, *A.* **211**, 92; TOBIAS, *B.* **15**, 2447), mit Eisessig α-Acetnaphthalid, *Schmelzp.* 160⁰ (A. KAUFMANN, *B.* **42**, 480; J. PINNOW, *B.* **33**, 418; P. POWLEWSKI, *B.* **35**, 110), mit Essigsäureanhydrid Diacet-α-naphthalid, *Schmelzp.* 129⁰ (J. SUDBOROUGH, *Journ. chem. Soc. London* **79**, 539). Oxalsäure gibt bei 140⁰ Oxalsäure-mono-α-naphthalid, Nadeln, *Schmelzp.* 180⁰ (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1839). Mit Benzoylchlorid entsteht Benzoyl-α-naphthylamin, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 156⁰ (H. HÜBNER, *A.* **208**, 324), mit p-Toluolsulfochlorid p-Toluolsulfo-α-naphthylamin, *Schmelzp.* 157⁰ (*Agfa*, *D. R. P.* 157859), mit Monochloressigsäure α-Naphthylglycin, Nadeln, *Schmelzp.* 198⁰ (C. A. BISCHOFF, *B.* **22**, 1808, 2372; J. WIESS, *D. R. P.* 79861), mit Formaldehyd und Bisulfit die α-Naphthylamin-ω-sulfosäure (H. TH. BUCHERER, *B.* **39**, 2808). Die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure führt zu 2,4-Dinitronaphthol, die Chlorierung des Acetyl- oder p-Toluolsulfoderivates und nachträgliche Verseifung zu 2,4-Dichlor-α-naphthylamin, *Schmelzp.* 83⁰ (P. T. CLEVE, *B.* **20**, 448; R. SCHULOFF, *B.* **62**, 1846). Kondensiert sich mit Acetessigester über den α-Naphthylamincrotonsäurealkylester zum α-Naphtho-5-oxy-2-methylchinolin (90% Ausbeute; L. LIMPACH, *D. R. P.* 455387). Hydrolyse der α-Naphthylamin-Salze mit Wasser bei 200⁰ liefert α-Naphthol (s. d.) (*M. L. B.*, *D. R. P.* 74879), die Natriumamidschmelze der Base bei 230⁰ 1,5-Naphthylendiamin (F. SACHS, *B.* **39**, 3023); α-Naphthylamin kuppelt leicht mit Diazoverbindungen in p-Stellung zur NH_2-Gruppe, oft aber zu 5—10% auch in o-Stellung, s. Naphthylaminsulfaminsäure (S. 806). Läßt sich bei einiger Vorsicht glatt diazotieren (s. Bd. **III**, 661).

Über die Sulfurierung vgl. Naphthylaminsulfosäuren, über Alkylierung und Arylierung s. S. 806.

Darstellung. α-Naphthylamin wird aus 1-Nitronaphthalin dargestellt nach zwei technischen Verfahren, entweder durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure nach BÉCHAMP (*A.* **92**, 401) oder durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff (SABATIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 225).

a) Reduktion mit Eisen. Der zur Reduktion dienende Apparat gleicht dem für die Anilinfabrikation (Bd. **I**, 465) gebräuchlichen, trägt aber keinen Rückflußkühler, sondern nur ein weites, oben aufgesetztes Rohr. Er wird mit Dampf geheizt, der durch die hohle Welle des Rühr-

werks einströmt. Man beschickt das Gefäß mit 800 *kg* Eisenbohrspänen, 40 *kg* Salzsäure und 400 *kg* Wasser, wärmt etwas an und trägt unter stetem Rühren 600 *kg* lufttrockenes 1-Nitronaphthalin portionsweise durch den mit einem Holzklotz verschließbaren Füllstutzen ein. Die Reaktion ist ziemlich heftig. Man reguliert das Eintragen so, daß die Temperatur etwa 50° beträgt, und erhält sie durch Dampfzufuhr auf gleicher Höhe, während man noch einige Stunden rührt. Ein Kaltwerden des Apparats würde das Erstarren des Reaktionsproduktes und den Bruch der Rührwelle zur Folge haben. Sobald eine Probe der Mischung in Salzsäure völlig löslich ist, ist die Operation beendet. Man gibt dann etwa 50 *kg* zu Milch gelöschten Kalk oder Soda hinzu, bis zur deutlich alkalischen Reaktion auf Lackmus. Außer Naphthylamin enthält das Reaktionsprodukt nur Wasser, Calciumchlorid bzw. Kochsalz, Eisenoxyduloxyd und etwas unverbrauchtes Eisen, aber kein oder nur Spuren von Naphthalin und Nitronaphthalin. Zur Isolierung der Base bringt man die ganze Reduktionsmasse in einen Kessel mit kräftigem Rührwerk und destilliert mit überhitztem Wasserdampf von 180°, ev. mit Hilfe von Vakuum. Kühler und Vorlage müssen auf 70° erwärmt werden, damit kein Erstarren erfolgt. Die Destillation muß äußerst vorsichtig ausgeführt werden, da leicht ein Teil des Naphthylamins zerstört wird. Bei guter Arbeitsweise und entsprechender Apparatur ist die vom Wasser getrennte Base technisch rein, im anderen Falle wird sie im Vakuum rektifiziert. Sie geht als wasserhelles Öl über, das, in Formen gegossen, zu einem fast weißen Krystallkuchen erstarrt. Um die etwas schwierig auszuführende Wasserdampfdestillation zu vermeiden, ziehen verschiedene Fabriken die Reduktionsmasse in liegenden rotierenden Kesseln mit Solventnaphtha oder Toluol aus. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und anschließend im gleichen Kessel das α-Naphthylamin. Die Ausbeute beträgt 85% d. Th. Das restierende Eisen ist pyrophor, Vorsicht! (FIERZ, Farbenchemie III, 90; O. N. WITT, *Chemische Ind.* **10**, 216; L. PAUL, *Ztschr. angew. Chem.* **10**, 145.) Zusatz von Metallchloriden, z. B. *NaCl*, $MgCl_2$ u. s. w. zur Reduktion soll vorteilhaft sein (*I. G.*, *D. R. P.* 463 773, 464 561).

b) Katalytische Reduktion. α-Nitronaphthalin wird in 4 Tl. Wasser suspendiert, mit 0,5% Nickel (auf Bimsstein) versetzt und im Rührautoklaven bei 60° mit Wasserstoff von 4–5 *Atm.* reduziert. Besser geht die Reaktion in alkoholischer Lösung. Durch Destillation im Vakuum gewinnt man ein sehr reines α-Naphthylamin, der Katalysator wird regeneriert. Arbeitet man in alkoholischer Lösung, so läßt sich der durch Filtration getrennte Katalysator, ohne regeneriert zu werden, für mehrere Operationen verwenden (G. POMA und P. PELLEGRINI, *E. P.* 227 481; *I. G.*, *F. P.* 621 434, 617 559; vgl. A. N. PARRETT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 778).

Andere Verfahren zur Reduktion von α-Nitronaphthalin, wie das elektrolytische (*Boehringer*, *D. R. P.* 116 942) oder die Reduktion mit Schwefelammonium (*I. G.*, *D. R. P.* 449 405; NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO., *A. P.* 1 765 367; vgl. ZININ, *Journ. prakt. Chem.* [1] **27**, 140) u. s. w., vermochten keinen Eingang in die Technik zu finden. Dagegen werden vielleicht von den vielen geschützten katalytischen Verfahren (außer den erwähnten) mit Verwendung von Wasserstoff, Wassergas, Kokereigas und den verschiedensten homogenen und heterogenen Katalysatoren einzelne sich in Zukunft als vorteilhaft erweisen. Sie fallen unter die identischen Patente, wie sie für Anilin Bd. **I**, 468, angegeben sind. Vgl. ferner: *I. G.*, *E. P.* 260 186, 301 577; *F. P.* 621 434; SELDON CO., *E. P.* 304 640; *I. G.*, *D. R. P.* 429 102.

Über die Darstellung von α-Naphthylamin aus α-Naphthol mit Ammoniak unter Druck s. *BASF*, *D. R. P.* 14612, mit Ammoniak und Calciumchlorid V. MERZ, *B.* **14**, 2344; *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2650, mit Ammoniak und Ammonsulfit *BASF*, *D. R. P.* 117 471.

Analytisches. Ein gutes technisches α-Naphthylamin bildet eine krystallinische, schwach rötlich gefärbte Masse von unangenehmem charakteristischem Geruch. Es schmilzt bei 46° und löst sich klar und vollständig als Chlorhydrat in siedendem Wasser. Es enthält etwa 2–3% β-Naphthylamin und meist Spuren Naphthalin (J. GUBELMANN, *Ind. engin. Chem.* **21**, 1239). Eine ev. Reinigung läßt sich ausführen mit Xylol (*t. Meer*, *D. R. P.* 205 076) oder über das Chlorhydrat (NEWPORT CO., *A. P.* 1 722 026). Zur quantitativen Bestimmung löst man 1,43 *g* in 300 cm^3 Wasser und 10 cm^3 *konz.* Salzsäure, versetzt mit überschüssigem Eis, *Vol.* 600 cm^3, und titriert bei 0° mit $n/_{10}$-Natriumnitritlösung; die verbrauchten Kubikzentimeter ergeben direkt den Prozentgehalt; er soll 98–99% betragen.

Verwendung als Diazo- und Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, vor allem als Mittelkomponente für Dis- und Trisazofarbstoffe vom Typus Naphthylaminschwarz und Benzolichtblau 4 GL (Bd. **II**, 36, 37). α-Naphthylamin dient ferner in großen Mengen zur Darstellung von α-Naphthol, Naphthylaminsulfosäuren, 2,3-Oxynaphthoesäure-α-naphthalid (Naphthol-ASBO) und einer Anzahl alkylierter und arylierter Derivate.

Naphthylamin ist im Handel als Naphthylamin S (Sulfat), als Echtgranat-B-Base (*I. G.*) oder als stabilisierte Diazoverbindung, Echtgranat-B-Salz, zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen, z. B. Naphthylaminbordeaux, Naphthol-AS-Farben, s. Bd. **II**, 45; **III**, 798.

Naphthylamin findet ferner geringe Verwendung als Flotationsmittel (Bd. **I**, 799) im Gemisch mit Xylidinen oder Toluidinen bei der Erzaufbereitung (J. C. WILLIAMS, *Engin-Mining Journ.* **124**, 456; **108**, 730; *D. R. P.* 353 725); die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Acetylen, Oxalsäure, Benzylchlorid sind als Harze, Vulkanisationsbeschleuniger, Kautschukstabilisatoren (*I. G.*, *D. R. P.* 452 009, 444 109; *M. L. B.*, *D. R. P.* 303 953, 305 026, 372 855; *A. P.* 1 673 803; *Ciba*, *Schw. P.* 132 516; BRITISH DYESTUFFS CORP., *E. P.* 280 661; RUBBER CO., *E. P.* 302 144, 307 013) in Vorschlag gebracht.

Die Blaufärbung, die die Base mit Oxydationsmitteln gibt, dient zur colorimetrischen Bestimmung von Chromaten (P. N. VAN ECK, *Chem. Weekbl.* 12, 6). Verwendung in der Harndiagnose s. LÖWENSTEIN, *Chem. Ztrlbl.* 1924, I, 1697.

Derivate. Einige Abkömmlinge des α-Naphthylamins, die in der Farbstofftechnik Verwendung gefunden haben, sollen im folgenden kurz besprochen werden.

$NH \cdot C_2H_5$

Äthyl-α-naphthylamin ist ein farbloses Öl, das sich nach kurzer Zeit an der Luft stahlblau, im durchfallenden Lichte bräunlichrot färbt. Kp_{776} 325—330; Kp_{16} 191°. Das Chlorhydrat bildet Warzen vom *Schmelzp.* 193°. Acetylverbindung, Nadeln, *Schmelzp.* 68°.

Darstellung. Man erhält die Base durch Äthylieren des Naphthylamins mit Chloräthyl im Autoklaven, im kleinen mit Äthylbromid in alkoholischer Lösung (G. T. MORGAN, *Journ. chem. Soc. London* 91, 1516). Über die Alkylierung mit Äthylalkohol und Aluminiumoxyd als Katalysator bei 350° s. A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* 172, 1417, mit Toluolsulfosäureäthylester W. RADIONOW, *Bull. Soc. chim. France* [4] 45, 121, mit Diäthylsulfat und Soda in Nitrobenzol W. N. HAWORTH, *A. P.* 1 426 380. Verwendung. Dient zur Darstellung von Lanacylviolett B und Viktoriablau R, ferner als Kautschukstabilisator und Vulkanisationsbeschleuniger (RUBBER CO., *E. P.* 281 616; *Du Pont, E. P.* 276 968; *Chem. metallurg. Engin.* 35, 621).

$NH \cdot C_6H_5$

Phenyl-α-naphthylamin bildet Prismen oder Blättchen vom *Schmelzp.* 62°. Kp_{528} 335°, Kp_{13} 226°. Unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Benzol mit blauer Fluorescenz, in salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure mit blauer Farbe. Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung momentan einen grünen Niederschlag, der aber sofort wieder verschwindet. Benzoylderivat, Warzen, *Schmelzp.* 152°. Acetylderivat, *Schmelzp.* 115°. Das *HCl*-Salz bildet Prismen, schwer löslich, wird durch Wasser hydrolysiert. Zur Darstellung erhitzt man gleichmolekulare Mengen α-Naphthylamin und Anilin unter Zusatz von etwas Jod (0,5—1%) längere Zeit auf 230°, zuletzt auf 250°, wäscht das Reaktionsprodukt mit verdünnten Säuren und destilliert es im Vakuum. Ausbeute 85% d. Th. (KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 89, 20; *Knoll, D. R. P.* 241 853). Zweckmäßig ist ferner die Darstellung durch Erhitzen von α-Naphthol mit Anilinchlorhydrat auf 240° (*BASF, D. R. P.* 14612; P. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 1082). Verwendung. Dient zur Darstellung von Jetschwarz R, Sulfonazurin D, Viktoriablau B und Walkblau, ist vorgeschlagen als Kautschukstabilisator (*Du Pont, E. P.* 276 968).

$NH \cdot C_7H_7$

p-Tolyl-α-naphthylamin. Prismen aus Alkohol. *Schmelzp.* 78°. Kp_{528} 360°, Kp_{10} 230°, leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol mit blauer Fluorescenz, wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in *konz.* Schwefelsäure ist gelblich, auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure dunkelgrünblau, dann gelbbraun. Acetylderivat *Schmelzp.* 124°. Benzoylderivat *Schmelzp.* 140°. Darstellung aus α-Naphthylamin, p-Toluidin und etwas Jod bei 260°. Ausbeute 70% (E. KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] 89, 23). Ferner durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit p-Toluidinchlorhydrat (CH. GIRARD, *Bull. Soc. chim. France* [2] 18, 68; STREIFF, *A.* 209, 152) oder von α-Naphthol, p-Toluidin und Calciumchlorid (P. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2084). Verwendung für Nachtblau.

Benzyl-α-naphthylamin. Blättchen aus Alkohol, *Schmelzp.* 66—67°, leicht löslich in Alkohol. Darstellung durch Einwirkung von Benzylchlorid auf α-Naphthylamin (TOMMASI, *Bull. Soc. chim. France* [2] 20, 67). Verwendung für Nilblau 2 B.

$NH \cdot SO_3H$

α-Naphthylaminsulfaminsäure. Die freie Säure existiert nicht. Die Salze sind leicht löslich und leicht verseifbar. Läßt sich glatt diazotieren unter Abspaltung der Sulfogruppe. Darstellung durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α-Naphthylamin in Pyridin (*I. G., D. R. P.* 493 024, 494 507; TOBIAS, *D. R. P.* 79132; W. TRAUBE, *B.* 24, 360). Verwendung als Mittelkomponente an Stelle von α-Naphthylamin in Polyazofarbstoffen. (α-Naphthylamin kuppelt oft nicht ausschließlich in 4-, sondern auch bis zu 10% in 2-Stellung; die o-Kupplung ist wertlos und verunreinigt den Farbstoff. Die Sulfaminsäure dagegen kuppelt ausschließlich in p-Stellung. *I. G., D. R. P.* 462 149.)

$-NH_2$

2-Aminonaphthalin, β-Naphthylamin, krystallisiert aus Wasser in glänzenden, geruchlosen Blättchen, aus Alkohol in spießigen Krystallen vom *Schmelzp.* 112°. *Kp* 294°, *D* 1,216. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther mit blauer Fluorescenz. Schwer mit Wasserdampf flüchtig. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral, gegen Helianthin als einwertige Base.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$, bildet Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Neutrales Sulfat, $(C_{10}H_7 \cdot NH_2)_2H_2SO_4$, Blättchen aus Wasser, schwer löslich. Die Lösungen der Salze fluorescieren nicht. Pikrat gelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, *Schmelzp.* 195°. Gibt mit Dinitrobenzol eine Molekülverbindung, *Schmelzp.* 54°, ebenso mit Dinitrochlorbenzol, granatrote Krystalle, *Schmelzp.* 65° (C. A. BÜHLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* 48, 3168; 52, 1939), und mit Chlorzink, *Schmelzp.* 275° (B. MENSCHUTKIN, *Chem. Ztrlbl.* 1927, I, 2650).

Gelinde Oxydationsmittel, wie Ferrichlorid, ergeben im Gegensatz zum α-Naphthylamin keine Färbung, Chlorkalk oxydiert zum Dinaphthazin, gelbe Nadeln, tiefblau löslich in *konz.* Schwefelsäure (A. CLAUS, *D. R. P.* 78748). Beim Erhitzen

für sich, besser mit Calciumchlorid, Chlorzink oder im Chlorwasserstoffstrom liefert die Base β-Dinaphthylamin und Ammoniak (G. BENZ, *B.* **16**, 14; **18**, 1586). Durch Erwärmen mit Bisulfitlösung entsteht der Schwefligsäureester des β-Naphthols (*BASF, D. R. P.* 134401), mit Formaldehyd und Bisulfit die ω-Sulfosäure (H. TH. BUCHERER, *B.* **39**, 2809), mit Phenylhydrazin und Bisulfit Naphthophenocarbazol (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **54**, 620); Kochen mit Eisessig oder Einwirken von Essigsäureanhydrid in 50%iger Essigsäure- oder Benzollösung liefert β-Acetnaphthalid, *Schmelzp.* 134 bis 136° (verseift sich leicht mit 5%iger Salzsäure, schwer mit Alkalien), mit Ameisensäure (*D* 1,2) Formyl-β-naphthylamin, Blättchen, *Schmelzp.* 129° (C. LIEBERMANN, *A.* **211**, 42). Die Benzoylverbindung, Nadeln, schmilzt bei 161°, p-Toluolsulfo-β-naphthalid, Nadeln, bei 133° (*Agfa, D. R. P.* 164130), das Glycin bei 135° (R. BISCHOFF, *B.* **23**, 2005). Salpetrige Säure gibt in salzsaurer Lösung die Diazoverbindung, bei überschüssiger Base den gelb gefärbten Aminoazokörper; überschüssige salpetrige Säure und nachträgliches Erwärmen bildet 1-Nitro-2-naphthol, rote Krystalle, *Schmelzp.* 104° (P. SAHAY VARMA, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1433). Die Nitrierung der Base ergibt 5- und 8-Nitro-2-naphthylamin (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 2077; **48**, 329), des Acetylderivates (und Verseifung) 1-Nitro-2-naphthylamin, des Toluolsulfoderivates (und Verseifung) 1,6 Dinitro-2-naphthylamin, *Schmelzp.* 245° (*Journ. chem. Soc. London* **1929**, 2784). Durch Chlorierung von β-Acetnaphthalid entsteht 1-Chlor-2-naphthylamin, Nadeln, *Schmelzp.* 59°, durch Bromierung in rauchender Salzsäure quantitativ 1,6-Dibrom-2-naphthylamin, *Schmelzp.* 121° (P. T. CLEVE, *B.* **20**, 1989; L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2196). Über die Sulfurierung s. Naphthylaminsulfosäuren.

Darstellung. Im Rührautoklaven, der im Ölbade steht, erhitzt man 144 Tl. β-Naphthol mit 600 Tl. Ammonsulfit und 125 Tl. 20%igem Ammoniak 8h auf 150° Innentemperatur. Nach dem Erkalten wird die als Kuchen abgeschiedene Base gemahlen, mit Wasser gewaschen und in 1500 Tl. Wasser mit 110 Tl. Salzsäure heiß gelöst. Man filtriert von unverändertem Naphthol ab und fällt mit Glaubersalz das Naphthylaminsulfat; es wird als solches verwendet oder mit Soda in die Base übergeführt und im Vakuum destilliert. Ausbeute 90% d. Th. (bei Verwendung einer ungenügenden Menge Bisulfit entsteht als Nebenprodukt β-Dinaphthylamin) (*BASF, D. R. P.* 117471, 134401; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 88; **71**, 434; FIERZ, Farbenchemie III, 108). Das Ammonsulfitverfahren wird jetzt ausschließlich technisch angewandt, da das ältere Verfahren, β-Naphthol mit 30%igem Ammoniak im Autoklaven auf 200° unter 50 *Atm.* Druck zu erhitzen, nur etwa 70% Ausbeute liefert (*BASF, D. R. P.* 14612; V. MERZ, *B.* **14**, 2343).

Andere Verfahren, wie z. B. das Überleiten eines Gemisches von β-Naphthol und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 300° (A. LEVY, *A. P.* 1449423), das Erhitzen der β-Naphtholschmelze direkt mit Ammoniak und Ammonchlorid auf 170° (*E. P.* 184284) oder die Umsetzung von β-Naphthol mit Ammoniak, Calciumchlorid, Chlorzink (B. MENSCHUTKIN, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2650), sind ohne Bedeutung.

Prüfung. Gutes β-Napthylamin soll den richtigen *Schmelzp.* zeigen und sich klar in verdünnter Salzsäure lösen. Die quantitative Bestimmung erfolgt, wie bei α-Naphthylamin angegeben.

Verwendung. Als Azofarbstoffkomponente hat β-Naphthylamin wenig Bedeutung. Wichtiger für Betaminblau 8 B, Indanthrenrot BN. Sehr wichtig als Zwischenprodukt für Naphthylaminsulfosäuren, alkylierte und arylierte Derivate (s. u.), 2,3-Oxynaphthoesäure-β-naphthalid, Naphthol ASSW.

Die Formyl- und Glycinderivate sowie die Formaldehyd- und Acetaldehyd-Kondensationsprodukte sollen Verwendung finden als Kautschukkonservierungsmittel (RUBBER CO., *E. P.* 281616, 302144, 307013; BRITISH DYESTUFFS CORP., *E. P.* 280661), als Harze (*M. L. B., D. R. P.* 303953, 305026) und als Wasch- und Gerbmittel (*I. G., D. R. P.* 459700).

Äthyl-β-naphthylamin ist ein Öl vom *Kp* 316°, Kp_{25} 191°. Chlorhydrat, Blättchen, *Schmelzp.* 235°, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Acetylprodukt, Blättchen, *Schmelzp.* 48°. Darstellung aus β-Naphthylamin mit Chloräthyl im Autoklaven, im kleinen mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung (O. FISCHER, *B.* **26**, 193). Über die Alkylierung mit Toluolsulfosäureester (W. M. RODIONOW, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 562), katalytisches Verfahren mit Äthylalkohol und Aluminiumoxyd bei 350° (A. MAILHE, *Compt. rend. Acad. Sciences* **172**, 1417). Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe, wie Viktoriaechtviolett 2 B u. s. w., als Bordeauxentwickler für Diazotierfarbstoffe (Bd. V, 45) und als Entwickler für diazotierbare Acetatseidenfarbstoffe (BRITISH CELANESE LTD., *E. P.* 306981).

[Formel: Naphthalinring —$NH \cdot C_2H_5$]

Phenyl-β-naphthylamin krystallisiert in rhombischen Nadeln aus Methylalkohol, *Schmelzp.* 108°, *Kp* 395°, Kp_{15} 236–238°. Sehr wenig löslich in kalten, leicht in heißen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Eisessig, mit blauer Fluorescenz. Chlorhydrat Krystalle, hydrolysiert in wässeriger Lösung. Acetylverbindung, *Schmelzp.* 93°, Benzoylderivat *Schmelzp.* 136°. Beim Kochen mit Benzotrichlorid und

[Formel: Naphthalinring —$NH \cdot C_6H_5$]

Chlorzink entsteht ein grüner Farbstoff (MELDOLA, *Journ. chem. Soc. London* **41**, 196). Darstellung. Man erhält die Verbindung in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von β-Naphthol mit 2 *Mol.-Gew.* Anilin und 0,5% Jod auf 180° (E. KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 17) oder durch 8stündiges Erhitzen von 5 Tl. β-Naphthol mit 5 Tl. Anilinchlorhydrat auf 230° (*BASF, D. R. P.* 14612; C. GRAEBE, *B.* **13**, 1850). Mit Monoaminen und Natriumbisulfit nach BUCHERER lassen sich β- sowie α-Naphthylamin nicht arylieren, wohl aber mit Diaminen und Aminophenolen (*I. G., Schw. P.* 132 030, 134 832–134 835, 135 635–135 641). Verwendung für Neutralblau und Naphthosafranine, Bd. **II**, 14, 18, Walkblau, als Kupplungskomponente für violette, blaue und schwarze Azofarbstoffe. Zum Stabilisieren von Kautschuk (RUBBER CO., *E. P.* 280 661).

p-Tolyl-β-naphthylamin. Blättchen aus Alkohol, *Schmelzp.* 102–103°, schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, mit blauer Fluorescenz. Acetylverbindung, Nadeln, *Schmelzp.* 85°. Benzoylderivat, *Schmelzp.* 139°. Darstellung wie Phenyl-β-naphthylamin. Verwendung für Wollschwarz.

β,β-Dinaphthyl-m-phenylendiamin. Nadeln aus Anilin oder Aceton, *Schmelzp.* 192°, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Aceton, mit rotblauer Fluorescenz, unlöslich in Salzsäure. Zur Darstellung erhitzt man 10,8 Tl. m-Phenylendiamin oder entsprechende Menge Chlorhydrat und 32 Tl. β-Naphthol 20h auf 280°, zuletzt 300°. Die Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Salzsäure heiß extrahiert; das zurückbleibende Produkt ist rein (DAHL, *D. R. P.* 74782; E. GAESS, O. FISCHER, *B.* **26**, 977, 3087). Zusatz von Jod beschleunigt die Reaktion (E. KNOEVENAGEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 27). Verwendung für Naphthazinviolett u. a. m.

1,2-Diaminonaphthalin, 1,2-Naphthylendiamin, Blättchen aus heißem Wasser, *Schmelzp.* 94°, $Kp_{0,48}$ 150°, Kp_{13} 214°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser, oxydiert sich an der Luft. Chlorhydrat Blättchen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes tief grün. Dibenzoylverbindung, Blättchen, *Schmelzp.* 291° (O. HINSBERG, *A.* **254**, 256; H. ERDMANN, *B.* **36**, 3461).

Darstellung: Durch Reduktion von β-Naphthylamin-Azofarbstoffen mit Zinkstaub und Ammonchlorid in Alkohol oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (E. BAMBERGER, *B.* **22**, 1376).

Verwendung für Wollküpenfarbstoffe (*Agfa, D. R. P.* 365 902, 368 168, 395 971, 400 565) und für Oxydinaphthazinsulfosäuren (*I. G., E. P.* 253 488); s. auch α-Naphthochinon.

1,5-Diaminonaphthalin, 1,5-Naphthylendiamin. Prismen, *Schmelzp.* 189,5°, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Sublimiert fast unzersetzt. Dibenzoylverbindung *Schmelzp.* 350°. Gibt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, nach einiger Zeit einen ebensolchen Niederschlag. Durch Kochen mit Natriumbisulfit entsteht 1,5-Aminonaphthol neben 1,5-Dioxynaphthalin (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 84; **70**, 348). In Pyridin mit Chlorsulfonsäure bildet sich die Disulfaminsäure; diese läßt sich leicht monodiazotieren zur 1-Diazonaphthalin-5-sulfaminsäure, gelb (*I. G., D. R. P.* 473 217). Kuppelt in o-Stellung zur NH_2-Gruppe (C. FINZI, *Annali Chim. appl.* **15**, 55). Die Diacetylverbindung verursacht Ekzeme (F. KUCKEL, *Chem.-Ztg.* **36**, 1021).

Darstellung. *a)* 300 Tl. 1,5-Dinitronaphthalin werden mit 500 Tl. Eisen, 5 Tl. Essigsäure, 200 Tl. Wasser 10h bei 98° reduziert. Die Reduktionsmasse wird entweder mit Toluol ausgezogen oder in Salzsäure gelöst, filtriert und mit Schwefelsäure das Sulfat gefällt. Andere Reduktionsmethoden, z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure oder elektrolytisch, vgl. R. MEYER, *B.* **30**, 774; J. MÖLLER, *Elektrochem. Ztschr.* **10**, 201. *b)* Aus 1,5-Dioxynaphthalin mit 10 Tl. Ammoniak bei 180° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit (EWER & PICK, *D. R. P.* 45549; *BASF, D. R. P.* 117 471; H. ERDMANN, *A.* **247**, 360), Reinigung des technischen Produktes s. H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **80**, 212.

Verwendung als Kupplungskomponente an Stelle von m-Phenylendiamin für substantive Azofarbstoffe (z. B. *Griesheim, D. R. P.* 423 092).

1,8-Diaminonaphthalin, 1,8-Naphthylendiamin. Krystalle aus verdünntem Alkohol, *Schmelzp.* 66,5°, Kp_{12} 205°. Sublimierbar. Schwerer löslich als das 1,5-Derivat. Die Base gibt mit Eisenchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag. Chlorhydrat, Blätter, *Schmelzp.* 280°, ziemlich leicht löslich, Sulfat schwer löslich. Durch Kochen mit Natriumbisulfit und Verseifung entsteht 1,8-Aminonaphthol (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 348). Kuppelt in 4-Stellung (C. FINZI, *Annali Chim. appl.* **15**, 55). Mit Chlorsulfonsäure in Pyridin bildet sich die Disulfaminsäure; sie läßt sich diazotieren und tetrazotieren (*I. G., D. R. P.* 473 217).

Darstellung durch Reduktion von 1,8-Dinitronaphthalin, wie bei 1,5-Naphthylendiamin beschrieben.

Verwendung zur Herstellung von Perimidinderivaten (F. SACHS, *A.* **365**, 53; *B.* **39**, 3027; **42**, 3675; *BASF, D. R. P.* 122 475; *Bayer, D. R. P.* 202 354; *Agfa, D. R. P.* 243 545).

2,7-Diaminonaphthalin, 2,7-Naphthylendiamin. Blätter aus Wasser. *Schmelzp.* 161° (159°). Diacetylverbindung, *Schmelzp.* 261°. Dibenzoylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 267°. Pikrat goldgelbe Nadeln, *Schmelzp.* 210° (A. WINDAUS, *B.* **57**, 1738).

NH_2—[Naphthalin]—NH_2

Darstellung aus 2,7-Dioxynaphthalin oder 2,7-Aminonaphthol mit Ammoniak und Ammonsulfit nach BUCHERER (*Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 89; E. BAMBERGER, *B.* **22**, 1384; H. KAUFLER, *B.* **40**, 3262). Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe s. *Cassella, D. R. P.* 71329.

Aminonaphthalincarbonsäuren (Naphthylamincarbonsäuren).

Von den bekannten Naphthylamincarbonsäuren haben neuerdings die 1,8- und 2,3-Säure technische Bedeutung erlangt.

1-Naphthylamin-8-carbonsäure, 1,8-Aminonaphthoesäure. Die freie Säure krystallisiert in Nadeln, schwer löslich in Wasser. *Ca*-Salz $+ 9^1/_2 H_2O$, Nadeln, leicht löslich. Chlorhydrat weiße Nadeln. Das p-Toluolsulfoderivat schmilzt bei 158—159°. Sowohl die freie Säure wie die Salze mit anorganischen Säuren sind unbeständig; sie gehen beim Erwärmen ihrer Lösungen in das beständige, innere Anhydrid über, in Naphthostyril, strohgelbe Nadeln, *Schmelzp.* 180—181°, sublimierbar, leicht löslich in Alkohol und Aceton mit grüner Fluorescenz, schwer in Wasser und Äther (*I. G., Schw. P.* 128 130, 128 131). Die Lösung in *konz.* Schwefelsäure ist gelb. Durch Acetylieren, Benzoylieren, p-Toluolsulfonieren entstehen die entsprechenden acylierten Verbindungen, *Schmelzp.* 125°, 170°, 174°. Mit unterchlorigsauren Salzen bildet sich N-Chlornaphthostyril, *Schmelzp.* 132°, das sich mit Säuren in 4-Chlornaphthostyril, *Schmelzp.* 266—267°, umlagert (*I. G., D. R. P.* 471 268, 471 269); die gleiche Verbindung wird auch erhalten bei direkter Chlorierung (*I. G., F. P.* 647 020). Naphthostyril kondensiert sich mit sekundären und tertiären Aminen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen (*I. G., E. P.* 289 692). Über Hydrierung s. *I. G., F. P.* 644 486. Wässerige Alkalien oder alkoholische Laugen spalten beim Erwärmen das Naphthostyril unter Rückbildung der Aminocarbonsäure.

HO_2C NH_2 (1,8-Stellung am Naphthalin)

Darstellung durch Alkalischmelze von 1-Cyannaphthalin-8-sulfosäure (aus 1-Naphthylamin-8-sulfosäure nach SANDMEYER) bei 150—180° (*I. G., D. R. P.* 441 225; *Schw. P.* 122 813, 124 076; *A. P.* 1 646 290, 1 668 148; *E. P.* 276 126). Als Zwischenprodukt bildet sich 1-Naphthoesäureamid-8-sulfosäure. Die Alkalischmelze bei höherer Temperatur, 230—250°, gibt 1-Naphthol-8-carbonsäure (*I. G., D. R. P.* 459 404; vgl. *Cassella, D. R. P.* 444 325).

Vergleiche die Darstellung aus Naphthalsäureimid, s. d., durch HOFFMANNschen Abbau (F. ULLMANN, *B.* **43**, 439; E. PISOVSCHI, *Bull. Soc. chim. France* [4] **9**, 87; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **5**, 560) sowie diejenige durch Nitrierung und Reduktion der α-Naphthoesäure (neben 1-Naphthylamin-5-carbonsäure) (ECKSTRAND, *Journ. prakt. Chem.* [2] 38, 155, *B.* **18**, 73; **19**, 1131; E. BAMBERGER, *B.* **20**, 242). Über katalytische Reduktion der Nitrosäuren s. *I. G., F. P.* 621 434.

Verwendung zur Darstellung von 1,1'-Dinaphthyl-8,8'-dicarbonsäure und Derivaten und damit für Anthanthrone und Anthanthronküpenfarbstoffe (KALB, *B.* **47**, 1724; *D. R. P.* 280 787; *I. G., D. R. P.* 445 390; *Schw. P.* 122 066; *F. P.* 644 577), ferner für Indigoide (vgl. *M. L. B., D. R. P.* 198 050; P. FRIEDLÄNDER, *A.* **388**, 20; N. DUTT, *Journ. chem. Soc. London* **73**, 225; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **5**, 560 [die Perinaphththioindigos werden wohl besser nach HERZ, s. Bd. **IV**, 252, 253, dargestellt]) und als Diazokomponente für Acetatseidenfarbstoffe (H. DREYFUS, *F. P.* 659 026).

2-Naphthylamin-3-carbonsäure, 2,3-Aminonaphthoesäure. Messingglänzende, gelbe Blättchen, unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Chlorhydrat, farblose, glänzende Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol. *Na*-Salz, glänzende, gelbe Blättchen, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blaßgrün, beim Erwärmen bildet sich ein grüner Niederschlag (R. MÖHLAU, *B.* **28**, 3096). Phosgen kondensiert zu Naphthisatosäureanhydrid (*I. G., D. R. P.* 500 916);

[Naphthalin]—NH_2, —$COOH$

mit Alkoholen entstehen daraus die 2-Naphthylamin-3-carbonsäureester, mit Ammoniak bzw. Arylaminen das 2,3-Aminonaphthoesäureamid bzw. die Arylamide (*I. G.*, *D. P. a.*, I 34926).

Darstellung. 100 Tl. 2,3-Oxynaphthoesäure werden mit 150 Tl. Eisensulfat und 600 Tl. Ammoniak 15h auf 200° erhitzt (Autoklav). Man filtriert und löst den schwarzen krystallinischen Niederschlag mit kochender verdünnter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat aus. Ausbeute 90% (*I. G.*, *D. R. P.* 488 946, *Schw. P.* 132 031). Über die Darstellung mit Chlorzink und Ammoniak vgl. H. E. FIERZ, *Helv. chim Acta*, 5, 558; *Ciba*, *D. R. P.* 479 227; *I. G.*, *D. R. P.* 489 846, 499 822.

Verwendung für Azofarbstoffe, Naphthol-AS-Grunde und für indigoide Farbstoffe.

Oxynaphthaline.

1-Oxynaphthalin, α-Naphthol, 1866 von P. GRIESS durch Verkochen von α-Diazonaphthalin erhalten, kommt im Steinkohlenteer vor (K. E. SCHULZE, *A.* **227**, 150). Es bildet glänzende monokline Nadeln vom *Schmelzp.* 94°, *Kp* 278—280°; D_4 1,224. Sehr schwer löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. Sublimiert in Nadeln, flüchtig mit Wasserdampf. α-Naphthol schmeckt brennend und reizt zum Niesen, ist giftig. Das Natriumsalz krystallisiert in Blättchen vom *Schmelzp.* 44—45°, es wird aus seiner Lösung mit Kochsalz quantitativ ausgesalzen. Das Kaliumsalz ist flüssig (A. M. MELDRUM, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2388; W. KÖNIG, *D. R. P.* 216 596). Eisenchlorid gibt mit der wässerigen Lösung eine violette Färbung und flockigen Niederschlag, α-Dinaphthol, ebenso Chlorkalk und Hypochlorit; Bleisuperoxyd gibt mit der ätherischen Lösung eine blaurote Färbung (GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3196). Über die Synthese aus Phenylparaconsäure bzw. aus Benzaldehyd und Bernsteinsäureanhydrid s. FITTIG und ERDMANN, *A.* **227**, 342; **247**, 366. Der oxydative Abbau mit alkalischem Permanganat liefert Phthalsäure, als Zwischenprodukt Benzildicarbonsäure, die oxydierende Alkalischmelze Benzoesäure und Phthalsäure (*Ciba*, *D. R. P.* 138 790, 139 956; vgl. O. DISCHENDORFER, *Monatsh. Chem.* **50**, 97).

Das Pikrat bildet orangegelbe Nadeln, *Schmelzp.* 190°, die Molekülverbindung mit Dinitrochlorbenzol gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 105°, mit Trinitrobenzol orange Krystalle, *Schmelzp.* 178°, mit Dinitrotoluol gelbe Krystalle, *Schmelzp.* 98°; sie besitzen stark fungicide Wirkung (E. HERTEL, *A.* **451**, 179; *I. G.*, *D. R. P.* 462 151). Mit alkoholischer Salzsäure entsteht bei 150° α-Naphtholäthyläther, desgleichen mit Alkohol und *konz.* Schwefelsäure, farbloses Öl, Kp_{760} 276° (C. LIEBERMANN, *B.* **15**, 1428; L. GATTERMANN, *A.* **244**, 72), auf gleiche Weise mit Methylalkohol der Methyläther, farbloses Öl, Kp_{760}, 265°. Die Acetylierung mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid liefert α Naphthylacetat, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 46° (GRAEBE, *A.* **209**, 151; J. MILLER, *A.* **208**, 247). Die Benzoylverbindung, Prismen, schmilzt bei 56°, das Toluolsulfo-α-naphthol, Nadeln, bei 84° (*Agfa*, *D. R. P.* 240 038).

Chlorierung mit Hypochlorit gibt 2-Chlor-1-naphthol, Nadeln, *Schmelzp.* 64° (*Kalle*, *D. R. P.* 167 458), mit Sulfurylchlorid 4-Chlor-1-naphthol, Nadeln, *Schmelzp.* 120°, dann 2,4-Dichlor-1-naphthol, Nadeln, *Schmelzp.* 107° (H. KAST, *B.* **44**, 1337). Chlorierung von Toluolsulfo-α-naphthol s. *Agfa*, *D. R. P.* 240 038; vgl. R. WILLSTAETTER, *B.* **61**, 362, Bd. **III**, 321. Die Bromierung in Eisessig liefert 2,4-Dibrom-α-naphthol, Nadeln, *Schmelzp.* 111° (dient zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung; H. DAHMER, *A.* **333**, 367). Salpetrige Säure nitrosiert zu 2-Nitroso-1-naphthol und wenig des 1,4-Isomeren (M. ILINSKI, *B.* **17**, 2590; **18**, 706; KOEHLER, *D. R. P.* 25469). Eine Nitrierung nach üblichen Methoden gelingt nicht, mit Diacetylsalpetersäure entsteht 2-Nitro-1-naphthol (A. PICTET, *Chem. Ztrlbl.* **1903**, II, 1109). Über die technisch wichtige Sulfurierung s. Naphtholsulfosäuren.

α-Naphthol gibt mit Ammoniak, ev. in Gegenwart von Calciumchlorid, Chlorzink, α-Naphthylamin neben α,α-Dinaphthylamin (*BASF.*, *D. R. P.* 14612, 117 471; GRAEBE, *B.* **13**, 185; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 65), besser mit Ammonsulfit und Ammoniak bei 90°, mit flüssigem Ammoniak bei 300° ausschließlich

α-Dinaphthylamin (*E. P.* 310 871). Über Arylierung s. α-Naphthylamin. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Naphtholnatrium entsteht 1-Naphthol-2-carbonsäure, s. d., mit Blausäure in ätherischer Lösung in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chlorzink quantitativ 4-Oxy-1-naphthaldehyd (L. GATTERMANN, *B.* **32**, 284; vgl. *Geigy, D. R. P.* 105 798), mit Bisulfit und Phenylhydrazin α-Naphthophenocarbazol (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **81**, 1, 318, *D. R. P.* 208 960). Die Kondensation von α-Naphthol mit Benzotrichlorid in Wasser oder Nitrobenzol liefert 1-Naphthol-4-phenylketon, s. d., mit Cyanurchlorid je nach den Reaktionsbedingungen Mono-, Di- oder Tri-p-oxynaphthyltriazine (*Ciba, Schw. P.* 107 619, 119 363–66). α-Naphthol reagiert mit Nitrosodimethylanilin unter Bildung des Indophenols, ebenso mit p-Aminodimethylanilin und Oxydationsmitteln wie Bichromat (H. KOECHLIN, *D. R. P.* 15915; R. MÖHLAU, *B.* **16**, 2851); mit Isatinchlorid oder -anilid entstehen indigoide Farbstoffe, s. Bd. **VI**, 250.

Im Organismus wird α-Naphthol in seine Glykuronsäure, zum kleinen Teil auch in α-Naphtholschwefelsäure übergeführt (M. LESNIK und M. NENCKI, *B.* **19**, 1537).

Darstellung. Es gibt zwei technische Verfahren zur Darstellung von α-Naphthol: *a*) aus α-Naphthylamin durch Hydrolyse, *b*) aus Naphthalinsulfosäure durch Alkalischmelze. Das erstere ist das bessere und billigere und wird wohl heute meist ausgeführt.

a) In einem emaillierten oder säurebeständigen Edelstahlautoklaven mit Rührwerk schmilzt man 143 Tl. α-Naphthylamin in 1000 Tl. siedendem Wasser; unter Rühren versetzt man mit 110 Tl. *konz.* Schwefelsäure, verschließt und heizt im Ölbad auf 200°, 14 *Atm.* während 8h. Nach dem Abkühlen auf 120° drückt man den Autoklaveninhalt ab und trennt von der Mutterlauge, deren Ammonsulfat gewonnen wird. Das rohe α-Naphthol wird im Vakuum destilliert. Ausbeute 92–95%. (FIERZ, Farbenchemie, III, 110; *M. L. B., D. R. P.* 74879).

b) Man schmilzt α-naphthalinsulfosaures Natrium mit 2 Tl. Ätznatron bei 290° und arbeitet auf, analog wie bei β-Naphthol beschrieben.

Andere Verfahren, wie z. B. die Hydrolyse von 1-Chlornaphthalin oder 1-Naphthalinmonosulfosäure mit 1–5%iger Natronlauge bei 300°, sind nicht technisch (K. H. MEYER, *B.* **47**, 3155, *D. R. P.* 281 175).

Ein Verfahren zur Reinigung von α-Naphthol, vor allem durch Trennung von β-Naphthol, mittels Calciumhydroxydes schützt das *A. P.* 1 717 009 (PENSYLVANIA COAL PRODUCTS CO.).

Analytisches. α-Naphthol gibt verschiedene charakteristische Farbreaktionen, die es leicht vom β-Naphthol unterscheiden lassen. Neben den bereits erwähnten z. B. folgende: Zu 2 *cm*³ einer wässerigen Naphthollösung gibt man 2 *cm*³ einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung, darauf 0,5 *cm*³ einer 10%igen Kaliumcyanidlösung und darauf 1 *cm*³ einer 1%igen Kupfersulfatlösung; bei Gegenwart von 0,001 *g* α-Naphthol entsteht eine rotviolette Färbung (β-Naphthol schwach gelb mit grüner Fluorescenz; VOLCY-BOUCHER, *Chem. Ztrlbl.*, **1908**, II, 1381; CARLETTI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **12**, 178). Mit einer Lösung von Titansäure in Schwefelsäure färbt sich α-Naphthol grün, beim Verdünnen violett, β-Naphthol blutrot (G. DENIGES, *Ann. Chim. analyt. appl.* **21**, 216). Durch 10' langes Verschmelzen mit Chloralhydrat entsteht eine rubinrote Färbung, β-Naphthol blau (REUTER, *Pharmaz. Ztg.* **36**, 291; vgl. A. H. WARE, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2702). Über Reaktionen mit Rohrzucker vgl. C. REICHHARD, *Pharmaz. Zentralhalle*, **51**, 979; A. VON ECKENSTEIN, *B.* **43**, 2355, mit Eiweißkörpern Bd. **IV**, 337.

Ein gutes technisches α-Naphthol ist fast weiß, löst sich klar in verdünnter Natronlauge, schmilzt bei 93° und titriert 99%. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Titration mit $^{n}/_{10}$-p-Nitrophenyldiazoniumchloridlösung in essigsaurer Suspension, wie bei β Naphthol beschrieben. Vgl. auch die Bestimmung mittels der Pikrinsäureverbindung oder der Dibromierung (F. W. KÜSTER, *B.* **27**, 1101; H. DAHMER, *A.* **333**, 367).

Verwendung. Als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe, z. B. Echtbraun 3B, D, Acidolbraun G, R, T, Chrombraun RO, Eriochromblauschwarz B, Eriochromschwarz T. Ferner für Indophenolblau, Martiusgelb, Naphtholgelb S und für indigoide Farbstoffe, wie Alizarinindigo 3R u. a. m. Als Zwischenprodukt zur Darstellung von α-Naphtholsulfosäuren, α-Oxynaphthoesäure, α-Naphthol-4-phenylketon. α-Naphthol in 0,5%iger Dosierung ist ein ausgezeichnetes Antioxydationsmittel für Fette und Öle (YOSHIO TANAKA, *Journ. Soc. chem. Ind.* **33**, 107 B; vgl. C. MOUREU, *Compt. rend. Acad. Sciences* **184**, 413, *D. R. P.* 448 347). α-Naphtholphthalein dient als Indicator (E. A. WERNER, *Journ. chem. Soc. London* **113**, 20), α-Naphtholphenyläther (dargestellt durch Kondensation von α-Naphthol mit Brombenzol oder von Bromnaphthalin mit Phenol) als Riechstoff (F. ULLMANN, *A.* **350**, 90; FRITZSCHE & CO., *D. R. P.* 269 543).

1-Naphthol-4-phenylketon, Cibanaphthol RP, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen weißen Nadeln, *Schmelzp.* 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, leicht in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in *konz.* Schwefelsäure ist orange, auf Zusatz von Formaldehyd braun.

OH

$CO \cdot C_6H_5$

Darstellung aus α-Naphthol und Benzotrichlorid in Wasser, in Gegenwart von Natriumacetat und etwas Kupferpulver, oder in Nitrobenzol mit Zinkoxyd als säurebindendem Mittel (*Ciba, D. R. P.* 418 034, 418 033; vgl. *D. R. P.* 378 908 und R. SCHOLL, *A.* **394**, 151). Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe und als Naphtholgrund an Stelle von β-Naphthol oder der Naphthol-AS-Grunde für Entwicklungsfarbstoffe.

2-Oxynaphthalin, β-Naphthol, 1869 von L. SCHÄFFER erstmals dargestellt durch Alkalischmelze von β-Naphthalinsulfosäure (*A.* **152**, 282), findet sich im Steinkohlenteer (K. E. SCHULZE, *A.* **227**, 150). Es bildet stark glänzende, rautenförmige, prismatische Tafeln vom *Schmelzp.* 123°, *Kp* 285–286°, D^4 1,217. Sublimiert in Blättchen. Leicht flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. Löslichkeit in Wasser 1:5000/20°, 1:75/100°, leicht in Äther, Alkohol und Benzol. Es ist fast geruchlos, von brennendem Geschmack, zum Niesen reizend, aber weniger giftig als α-Naphthol (GAMPEI MORITA, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1859). Das Natriumsalz krystallisiert in Blättchen, *Schmelzp.* 120°; es wird aus seiner Lösung mit Kochsalz quantitativ ausgesalzen. K-Salz, Blättchen, *Schmelzp.* 38–40° (A. M. MELDRUM, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, I, 2388; W. KÖNIG, *D. R. P.* 216 596). Eisenchlorid liefert erst eine schwach grüne Färbung, später weiße Flocken von β-β-Dinaphthol. Bleisuperoxyd färbt in ätherischer Lösung hellgrün (J. GOLDSCHMIDT, *B.* **55**, 3196). Chlorkalk zeigt keine charakteristische Reaktion. Gelinde Oxydationsmittel geben ganz allgemein β-Dinaphthol, ev. β,β-Dinaphthylenoxyd, stärkere, wie alkalische Permanganatlösung, Zimt-o-carbonsäure, Phenylglyoxyl-o-carbonsäure, sogar Phthalonsäure und Phthalsäure (P. EHRLICH, *Monatsh. Chem.* **9**, 528; **10**, 116; O. DISCHENDORFER, ebenda **48**, 315). Die oxydierende Alkalischmelze (mit Kupferoxyd, Eisenchlorid u. s. w.) baut ab zu Phthalsäure und Benzoesäure (*Ciba, D. R. P.* 138 790). Die Zinkstaubdestillation gibt Naphthalin, ebenso die Hydrierung mit Wasserstoff und aktiviertem Aluminiumpulver (A. CHANDRA RAY, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 2371).

Das Pikrat, orangegelbe Nadeln, schmilzt bei 157°, die Molekülverbindung mit Trinitrobenzol, gelbe Nadeln, bei 158°, mit Trinitrotoluol bei 74,5°, mit Dinitrochlorbenzol bei 91°. Letztere haben stark fungicide Wirkung (*I. G., D. R. P.* 462 151; E. HERTEL, *A.* **451**, 179; C. A. BÜHLER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 1939). Über Alkylierung s. S. 814. Durch Acetylierung mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid entsteht β-Naphthylacetat, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 70° (über die Acetylierungsgeschwindigkeit J. B. CONANT, *Journ. Amer. chem. Soc.* **50**, 2305), durch Benzoylierung Benzoesäure-β-naphthylester, Blättchen, *Schmelzp.* 110°, durch Toluolsulfonierung Toluolsulfo-β-naphthol, Blätter, *Schmelzp.* 125° (J. MILLER, *B.* **14**, 1602; L. SCHÄFFER, *A.* **152**, 287). Natriumbisulfit gibt eine Bisulfitverbindung (M. WOROSHTZOW, *B.* **62**, 57). Unterchlorigsaures Alkali chloriert zu 1-Chlor-2-naphthol, Schuppen aus Wasser, *Schmelzp.* 71°, Sulfurylchlorid zu 1,4-Dichlor-2-naphthol, Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 123° (*Kalle, D. R. P.* 168 824; P. T. CLEVE, *B.* **21**, 895, 3384; A. ARMSTRONG, *Chem. News* **59**, 225; **63**, 136). Die Bromierung in Eisessig liefert aufeinanderfolgend 1-Brom-2-naphthol, *Schmelzp.* 83°, 1,6-Dibrom-2-napthol, *Schmelzp.* 106°, 1,3,6-Tribrom-2-naphthol, *Schmelzp.* 155° (A. ARMSTRONG, *Chem. News* **59**, 225; **63**, 295). Mit salpetriger Säure entsteht 1-Nitroso-2-naphthol (M. ILINSKI, *B.* **18**, 705; M. BÖNIGER, *B.* **27**, 23), durch Nitrierung 1,6-Dinitro-2-naphthol (F. KEHRMANN, *B.* **31**, 2418; J. T. HEWITT, *Journ. chem. Soc. London* **89**, 1172). β-Naphtholnatrium und Kohlendioxyd reagieren bei 130° unter Bildung der 2-Naphthol-1-carbonsäure, bei 250° tritt Umlagerung in 2,3-Oxynaphthoesäure ein (s. d.). Über die wichtige Sulfurierung s. Naphtholsulfosäuren. β-Naphthol gibt mit Ammoniak unter Druck, leichter in Gegenwart von Ammonsulfit, β-Naphthylamin, s. d., mit flüssigem Ammoniak bei 300° β,β-Dinaphthylamin (*E. P.* 310 871). Phenylhydrazin und Bisulfit bilden mit β-Naphthol β-Naphthophenocarbazol (H. TH. BUCHERER, *D. R. P.* 208 960; *Journ. prakt. Chem.* [2]

77, 403; W. FUCHS, *B.* **60**, 209). 2-Oxy-1-naphthaldehyd läßt sich darstellen mit Blausäure in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Chlorzink oder mit Formaldehyd und aromatischen Hydroxylaminsulfosäuren (L. GATTERMANN, *B.* **32**, 285; *Geigy, D. R. P.* 105 798). Aus dem durch Oxydation von β-Naphthol, z. B. mit Ferrichlorid, erhältlichen β,β-Dioxydinaphthyl (A. WÖBER, *D. R. P.* 375 415) entsteht durch trockene Destillation des Kupfersalzes bei 300° oder durch Kochen desselben in Nitrobenzol mit Kaliumcarbonat oder Mangansuperoxyd das Dinaphthylendioxyd (*I. G., D. R. P.* 454 700, 459 363; *Kalle, D. R. P.* 462 152), durch Erhitzen mit Alumiumchlorid 1,12-Dioxyperylen (s. Perylen). Kondensation von β-Naphthol mit Nitrosodialkylaminen führt zu Oxazinfarbstoffen, z. B. Neublau (s. d.). (R. MELDOLA, *B.* **12**, 2066). Mit Diazoverbindungen kuppelt β-Naphthol ausschließlich in 1-Stellung.

Vom Organismus wird β-Naphthol größtenteils als Ätherschwefelsäure ausgeschieden (M. LESNIK, *B.* **19**, 1535).

Darstellung. In einem Schmelzkessel, der mit Generatorgas geheizt wird, schmilzt man 200 Tl. Ätznatron mit 60 Tl. Wasser, erhöht die Temperatur auf 270° und beginnt, sobald das Schäumen aufgehört, mit dem Eintragen von 500 Tl. β-naphthalinsulfosaurem Natrium. Die Schmelztemperatur wird langsam gesteigert; bei 290° soll die Hälfte, bei 305° alles eingetragen sein. Alsdann hält man $^1/_4$ – $^1/_2$ h auf 315°. Die dunkle, durch ausgeschiedenes Natriumsulfit grießige, aber noch gut flüssige Schmelze wird direkt in Wasser abgelassen oder auf Blechen zum Erstarren gebracht, zerkleinert und gelöst. Man neutralisiert mit 50%iger Schwefelsäure, filtriert und säuert kochend an. Das Naphthol fällt ölig aus, erstarrt aber sofort. Nach gründlichem Waschen wird filtriert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 140 Tl. Im Laboratoriumsversuch schmilzt man den gleichen Ansatz mit 330 Tl. Ätznatron, da sonst kaum mehr gerührt werden kann (FIERZ, Farbenchemie III, 12). An Stelle der Schwefelsäure verwendet man zum Neutralisieren der Schmelze auch das billige SO_2. Ein ausführliches technisches Verfahren veröffentlicht A. BUNTROCK, *Ztschr. Farbenind.* **20**, 3, 78, 126, 176, 218. Das abfallende Sulfit kann auf Thiosulfat verarbeitet werden, das bei der Destillation zurückbleibende Pech, Naphtholpech (5% des Rohnaphthols), eine schwarze, glasglänzende, spröde Masse, dient als Isolationsmaterial oder wird durch Sulfurierung in einen Gerbstoff übergeführt (*BASF, D. R. P.* 304 859).

Ein Zusatz von 2% Soda zur Schmelze soll Qualität und Ausbeute des β-Naphthols verbessern (A. SACHAROW, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 298). Über abgeänderte Schmelzverfahren s. B. D. STEELES, *E. P.* 156 269; L. F. CHEBOTAREF, *A. P.* 1 381 280; C. E. MAY, *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 650; über die Hydrolyse der Sulfosäure mit 10%iger Natronlauge bei 300° (90% Ausbeute) s. F. WILLSON und K. H. MEYER, *B.* **47**, 3162; *Agfa, F. P.* 469 040.

Analytisches. Zur Prüfung auf β-Naphthol extrahiert man mit Petroläther und versetzt den Abdampfrückstand mit einem Tropfen Formalin-Schwefelsäure (1 *g* Utropin in 100 *g konz* Schwefelsäure). In Gegenwart von Spuren β-Naphthol entsteht eine grüne Färbung, die nach einiger Zeit oder beim Verdünnen mit Wasser verschwindet (K. KO, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1871). Andere qualitative Methoden, speziell die Unterscheidung von α-Naphthol, s. die angegebenen Farbreaktionen und unter Analytisches bei α-Naphthol. Über den Nachweis geringer Mengen α-Verbindung in β-Naphthol s. L. LIEBMANN, *Journ. Soc. chem. Ind.* **16**, 294.

Ein gutes technisches β-Naphthol ist fast weiß, krystallinisch, hat einen *Schmelzp.* von 121 – 122°, löst sich klar oder mit nur schwacher Opalescenz in verdünnter Natronlauge und titriert 99%.

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Titration mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung: Man löst 1,44 *g* in 2 cm^3 Natronlauge (30%ig), verdünnt mit Eiswasser auf 300 – 400 cm^3 und fällt mit verdünnter Essigsäure das β-Naphthol in feiner Form wiederum aus. Nach Zusatz von überschüssigem Natriumacetat titriert man mit eiskalter $^n/_{10}$-p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung, bis ein Tropfen auf Filtrierpapier mit alkalischer H-Säure Farbstoffbildung anzeigt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter gibt direkt den Prozentgehalt. Die Methode liefert sehr gute Resultate, erheischt aber einige Übung.

In einem Gemisch von β- und α-Naphthol titriert man zuerst das Gesamtnaphthol essigsauer mit diazotiertem p-Nitranilin, darauf das α-Naphthol essigsauer mit diazotiertem Anilin.

Über die jodometrische Bestimmung – α-Naphthol verbraucht beim Jodieren in wässeriger Boraxlösung 3 Atome Jod – vgl. E. ORLOW, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1194; J. MESSINGER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **61**, 247; über die Pikrinsäuremethode F. W. KÜSTER, *B.* **27**, 1105.

Verwendung. β-Naphthol dient in großen Mengen als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe; es sind heute wohl deren hundert im Handel, als Fettfarbstoffe, saure Mono- und Disazo-, Chromierungs- und Neolanfarbstoffe, Direkt- und Lackfarbstoffe. Es ist wichtig als Entwickler (Entwickler A, Rotentwickler) für Diazotierfarbstoffe (ebenfalls etwa 100 verschiedene Marken) in der Färberei, Bd. V, 3, und Druckerei, Bd. **III**, 747. Naphthol R ist ein Gemisch von β-Naphthol und 5 – 10% Schäffer-Salz und wird ebenfalls als Entwickler verwendet.

β Naphthol ist das Ausgangsprodukt für die wichtigen β-Naphtholsulfosäuren, s. d., für 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure, β-Naphthylamin und Derivate, 2,3-Oxynaphthoesäure, Dinaphthylendioxyd, Perylene u. a. m.

Außer für Farbstoffindustrie sind β-Naphthol, seine Derivate und Umwandlungsprodukte vorgeschlagen z. B. als Antioxydationsmittel für Fette und Öle (YOSHIO TANAKA, *Journ. Soc. chem. Ind.* **33**, 107 B; C. MOUREU, *Compt. rend. Acad. Sciences* **184**, 413, *D. R. P.* 448 347), zum Härten von natürlichen Harzen (WESTERN ELEKTRIC CO., *A. P.* 1 673 808), als Katalysator zum Kaltverseifen von Ölen (D. SABRANNY, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, I, 2488), die Molekülverbindung mit Dinitrotoluol und Dinitrochlorbenzol als fungicide Mittel (*I. G., D. R. P.* 462 151). Derivate: 1-Chlor-2-naphthol zum Konservieren von Kautschuk (RUBBER CO., *E. P.* 302 147), Di-, Trichlor- und -brom-2-naphthole als desinfizierende und fungicide Mittel (J. V. KILLHEFFER, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 1694, *D. R. P.* 452 183; BECHHOLD, *Chem. Ztrlbl.* **1909**, II, 1938), 2,2-Dioxy-1,1-dinaphthyl als Insektenvertilgungsmittel (A. WÖHLER, *D. R. P.* 375 415). Die Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Furfurol, Schwefelchlorür, Benzylchlorid, Kolophonium haben Harzcharakter (*I. G., D. R. P.* 444 109; *E. P.* 327 713; BAKELITE GES., *D. R. P.* 468 391; E. NOVOTNY, *A. P.* 1 705 493; *I. G., D. R. P.* 446 999; *A. P.* 1 756 817), deren Sulfosäuren Gerbstoffecharakter (*I. G., E. P.* 266 697, 320 056; NIACET CHEMICALS CORP., *A. P.* 1 695 655; vgl. *BASF, D. R. P.* 300 567; F. HASSLER, *D. R. P.* 466 269; A. KÄMPF, *D. R. P.* 436 446).

Von sonstigen Anwendungen sei die in der Medizin erwähnt. Sie ist beschränkt. So z. B. β-Naphthol als Bestandteil einer Ölseife, Antiscabin gegen Krätze; β-Naphtholnatrium, Mikrocidin, als Antisepticum (H. SCHNEIDER, *Chem. Ztrlbl.* **1906**, I, 1680); Benzoyl-β-naphthol, Benzonaphthol, als Darmantisepticum; Tribromnaphthol, Providoform, als Hautdesinfektionsmittel; ferner waren im Gebrauch oder wurden vorgeschlagen der Salicylsäureester, Betol, der Milchsäureester, Lactol, der Kohlensäureester, das β-Naphtholwismut, Orphol, und die Cerverbindung (*Schering, D. R. P.* 214 782).

Über die Verwendung von β-Naphthol zur Erkennung von Invertzucker in Naturhonig siehe F. M. LITTERSCHEID, *Chem.-Ztg.* **37**, 321, zum qualitativen Nachweis von Glycerin bzw. Dioxyaceton s. Bd. V, 816, zur Erkennung einiger Zuckerarten, wie Oxymethylfurfurol, R. NEUBERG, *Ztschr. physiol. Chem.* **31**, 564; A. v. EKENSTEIN, *B.* **43**, 2355.

β-Naphtholmethyläther, Nerolin alt, Jara Jara, Fragarol, bildet Krystallblättchen vom *Schmelzp.* 72°, *Kp* 274°, leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol. Wasserdampfflüchtig. Geruch erinnert an Orangenblüten. Darstellung am einfachsten durch Behandlung von β-Naphthol mit Dimethylsulfat und Alkalilauge. Oder man erhitzt 25 Tl. β-Naphthol mit 57 Tl. Methylalkohol und 10 Tl. *konz.* Schwefelsäure unter dem Druck einer kleinen Quecksilbersäule auf 140° (L. GATTERMANN, *A.* **244**, 72). Andere Darstellungsverfahren (P. SABATIER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **151**, 361; A. EINHORN, *D. R. P.* 224 160; C. LIEBERMANN, *B.* **15**, 1428) werden in der Technik nicht ausgeführt. Verwendung als Riechstoff.

—OCH_3

β-Naphtholäthyläther, Nerolin neu, Bromelia. Tafeln, *Schmelzp.* 37°, *Kp* 275°, D^{20}_{20} 1,064. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Geruch erinnert an Akazienblüten und ist schwächer, aber feiner als der des Methyläthers. Die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure oder mit *konz.* Salpetersäure in Eisessig gibt 1-Nitro-2-naphtholäthyläther (WITTKAMPF, *B.* **17**, 394; GAESS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **43**, 22). Darstellung aus β-Naphthol mit Alkohol und *konz.* Schwefelsäure (L. GATTERMANN, *A.* **244**, 72) oder wohl besser durch Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium (vgl. die Äthylierung des β-Naphthols, O. N. WITT, *B.* **34**, 3173) oder katalytisch (A. MAILHE, *Chem.-Ztg.* **35**, 485). Verwendung als Riechstoff und als Zwischenprodukt für 1-Amino-2-naphtholäthyläther.

—OC_2H_5

1,5-Dioxynaphthalin bildet farblose Nadeln vom *Schmelzp.* 258—260°. Sublimierbar, beständig an der Luft, in alkalischer Lösung sehr sauerstoffempfindlich. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Äther und Aceton, mäßig in Alkohol. Die wässerige Lösung fluoresciert nicht, gibt mit Eisenchlorid einen weißen Niederschlag. Chromsäure oxydiert zu 5-Oxy-α-naphthochinon (Juglon), dessen Hydroverbindung sich in grünen Walnußschalen findet (A. BERNTHSEN, *B.* **20**, 938). Der Dimethyläther, Nadeln aus Alkohol, schmilzt bei 175°, die Diacetylverbindung bei 159°. Die Benzoylierung in Pyridin gibt das Dibenzoylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 235°, die Nitrosierung 2-Nitroso-1,5-dioxynaphthalin, rotbraune Nadeln, in Natronlauge purpurrot löslich (O. FISCHER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **94**, 1; **95**, 261). Durch Chlorierung in Eisessig entsteht 4,8-Dichlor-1,5-diacetoxynaphthalin (R. WILLSTÄTTER, *B.* **61**, 362). Das Dinatriumsalz gibt mit Kohlensäure unter Druck 1,5-Dioxynaphthalincarbonsäure (F. HEMMELMAYR, *Monatsh. Chem.* **43**, 61, *D. R. P.* 296 035, 296 501). Mit Ammoniak unter Druck bei 300°, besser mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 125°, erhält man 1,5-Naphthylendiamin (EWER & PICK, *D. R. P.* 41934; H. ERDMANN, *A.* **247**, 361; *BASF, D. R. P.* 117 471).

OH
OH

Darstellung. Man schmilzt 100 Tl. 1,5-Naphthalindisulfosäure, *Na*-Salz, oder 120 Tl. 1-Naphthol-5-sulfosäure, *Na*-Salz, mit 300 Tl. Ätznatron bei 250°, bis eine Probe, mit tetrazotiertem Benzidin gekuppelt, quantitativ gefällt wird (EWER & PICK, *D. R. P.* 41934; W. R. BENTLEY und CH. WEIZMANN, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 106). Reinigung des technischen Produkts s. H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **80**, 234.

Verwendung als Kupplungskomponente für das wichtige Diamantschwarz PV und andere Chromierungsfarbstoffe.

1,8-Dioxynaphthalin, krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom *Schmelzp.* 140°, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Äther, Benzol und Toluol. Die Lösung in *konz.* Schwefelsäure ist goldgelb. Eisenchlorid färbt dunkelgrün, Chromsäure oxydiert zum Juglon. Der Dimethyläther schmilzt bei 143°, die Diacetylverbindung, Blättchen aus Alkohol, bei 155°. Gibt eine Mono- und Dinitrosoverbindung (*Bayer, D. R. P.* 51478; H. ERDMANN, *A.* **247**, 358; A. GREEN, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 2341). Kuppelt mit Diazoverbindungen 1mal in 4-Stellung, 2mal in 4- und 5-Stellung (G. HELLER, *B.* **54**, 1098). Mit Ammoniak bei 300° entsteht 1,8-Naphthylendiamin. Über die Disulfurierung vgl. *BASF, D. R. P.* 79029, 79030.

Darstellung. *a)* Man verschmilzt 1-Naphthylamin-8-sulfosäure bzw. das Sultam oder Sulton mit 50%iger Natronlauge im Autoklaven bei 280° (H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 318; DANNERTH, *Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1320). *b)* Durch Hydrolyse von 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, s. d., mit verdünnter Schwefelsäure bei 150° im Autoklaven (*Bayer, D. R. P.* 67829, G. HELLER, *B.* **54**, 1098).

Verwendung als Kupplungskomponente für Chromierungs- und Kupferfarbstoffe.

2,3-Dioxynaphthalin. Monokline Blättchen aus Wasser, *Schmelzp.* 160°, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser und Benzol. Eisenchlorid gibt eine dunkelblaue, Ferriacetat in natronalkalischer Lösung eine tiefrote, in Natriumacetatlösung eine violette Färbung (R. WEILAND, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 2246). Der Dimethyläther schmilzt bei 116°, der Diäthyläther bei 97°. Kuppelt leicht 1mal, schwer 2mal zu beizenziehenden Farbstoffen. Mit Ammoniak bei 140° entsteht 2,3-Aminonaphthol, bei 240° 2,3-Naphthylendiamin (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **27**, 762; *M. L. B., D. R. P.* 73076).

Darstellung aus 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure, s. d., durch Abspaltung der Sulfogruppe mit verdünnter Mineralsäure bei 180° (A. NEIL, *B.* **39**, 1060; *BASF, D. R. P.* 57525; *M. L. B., D. R. P.* 73076; *I. G., D. R. P.* 473218).

Verwendung für Azofarbstoffe. Der Monomethyläther, Nadeln, *Schmelzp.* 108°, wirkt physiologisch wie Guajacol, ohne zu ätzen (P. FRIEDLÄNDER und L. SILBERSTEIN, *Monatsh. Chem.* **23**, 520, *D. R. P.* 133459).

2,7-Dioxynaphthalin. Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 185°, leicht löslich in siedendem Wasser, Äther, Alkohol, mäßig in Benzol. Die alkoholische Lösung fluoresciert grün. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grünblau, Chlorkalk die alkoholische intensiv rotorange, Luft die natronalkalische schwarz. Der Dimethyläther schmilzt bei 138°, der Diäthyläther bei 104°, die Diacetylverbindung bei 136°, das Toluolsulfoderivat bei 150°. Gibt nur eine Mononitrosoverbindung (KAUFLER, *B.* **40**, 3275). Kuppelt leicht einmal, schwer ein zweites Mal und nur mit energisch kuppelnden Diazokomponenten. Mit Ammoniak und Ammonsulfit entsteht 2,7-Aminonaphthol, mit Ammoniak und Ammoniumchlorid bei 250° 2,7-Naphthylendiamin (E. BAMBERGER, *B.* **22**, 1384; FRANZEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **78**, 144; EWER & PICK, *D. R. P.* 45788). Anilin und salzsaures Anilin liefern 2,7-Diphenylnaphthylendiamin (ANNAHEIM, *B.* **20**, 1371, *D. R. P.* 40886). Nitrosodialkylamine kondensieren zu Oxazinfarbstoffen. Über Sulfurierung s. *Agfa, D. R. P.* 75142.

Darstellung aus Naphthalin-2,7-disulfosäure oder 2-Naphthol-7-sulfosäure durch Alkalischmelze (G. SCHULTZ, *B.* **20**, 3161; WEBER, *B.* **14**, 2206; L. C. RAIFORD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 559; W. FUCHS, *B.* **55**, 658).

Verwendung zur Darstellung des früher gehandelten Azinfarbstoffs Muscarin und des Nitrosofarbstoffes Gambin; als Zwischenprodukt für 2,7-Aminonaphthol und 2,7-Naphthylendiamin.

Mercaptonaphthaline (Thionaphthole).

Einige Thionaphthole haben in neuerer Zeit technische Verwendung gefunden zur Darstellung indigoider Farbstoffe.

SH

α-Thionaphthol, α-Naphthylmercaptan. Flüssigkeit, Kp_{15} 152°, zersetzt sich bei 265°, besitzt Mercaptangeruch, wasserdampfflüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in verdünnten Alkalien. Verursacht Hautekzeme. An der Luft tritt Oxydation zu α,α-Dinaphthylsulfid, *Schmelzp.* 110°, ein. Die Acetylverbindung bildet eine schwach gelbe Flüssigkeit, Kp_{15} 188°.

Darstellung durch Reduktion des α-Naphthalinsulfosäurechlorids mit Zinkstaub und Wasser zur Sulfinsäure und darauf mit Zinkstaub und Salzsäure zum Mercaptan, oder aus dem α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Kaliumxanthogenat (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 18, 441; A. SCHERTEL, *A.* 132, 91; LEUCKART, *Journ. prakt. Chem.* [2] 41, 216; KRAFFT, *B.* 22, 822; *I. G.*, *D. R. P.* 433103). α-Thionaphthol sowie seine Chlor- und Bromderivate werden verwendet für symmetrische und unsymmetrische Naphththioindigos (Bd. VI, 252, 253; *Ciba*, *D. R. P.* 455280).

β-Thionaphthol, β-Naphthylmercaptan. Schuppen aus Alkohol, *Schmelzp.* 81°, Kp_{15} 153°. Riecht schwach, aber widerlich. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Leicht wasserdampfflüchtig. Oxydiert sich an der Luft in Gegenwart von wässerigen Alkalien zum β,β-Disulfid, *Schmelzp.* 61° (KLASON, *B.* 39, 739). Die Acetylverbindung schmilzt bei 53,5°.

—SH

Darstellung aus β-Naphthalinsulfochlorid oder β-Naphthylamin, wie beim α-Isomeren beschrieben. Verwendung des β-Thionaphthols sowie der Chlor- und Bromderivate für symmetrische und unsymmetrische Naphththioindigos (Bd. VI, 252, 253; *Ciba*, *D. R. P.* 402994, 455280).

Über 1,5-Dimercaptonaphthalin s. J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* 50, 310.

Aminooxynaphthaline (Aminonaphthole).

1-Amino-2-naphthol oxydiert sich an der Luft. *O,N*-Dibenzoylverbindung, Nadeln, *Schmelzp.* 226,5°. Diacetylverbindung *Schmelzp.* 206°. Pikrat *Schmelzp.* 110°. Darstellung durch Reduktion von β-Naphtholazofarbstoffen oder von Nitroso-β-naphthol (BEILSTEINS Handbuch [4], Bd. 13, 676; H. POMERANZ, *D. R. P.* 209542; A. PORAI-KOSCHITZ, *D.R.P.* 463519; RUBBER CO., *E. P.* 302147; H. FUCHS, *B.* 59, 2458). Findet kaum technische Verwendung, wichtig ist sein Äthyläther.

NH_2 —OH

1-Amino-2-naphtholäthyläther. Prismen aus Petroläther, *Schmelzp.* 51°, *Kp* 300°. Leicht löslich in Alkohol mit violetter Fluorescenz. Das *HCl*-Salz bildet weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv blau. Acetylderivat, Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 144°. 1,2-Aminonaphtholäther diazotiert sich sehr schwer (Oxydation!), besser seine Sulfaminsäure. Die Kupplung gelingt nur in Gegenwart von Pyridin. Zur Darstellung nitriert man β-Naphtholäthyläther in Eisessiglösung oder durch Eintragen in verdünnte Salpetersäure, reduziert den Nitrokörper mit Zinkstaub und Salzsäure oder Eisen und Salzsäure (F. GAESS, *Journ. prakt. Chem.* [2] 43, 37; *Ztschr. angew. Chem.* 9, 621). Verwendung an Stelle von α-Naphthylamin in substantiven Dis- und Trisazofarbstoffen (verschiebt die Nuance stark nach Grün).

1-Amino-5-naphthol. Krystalle, Zersetzung bei 170°. Chlorhydrat, weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Eisenchlorid oder Kaliumchlorat gibt einen schwarzen Niederschlag, salpetrige Säure eine orange Färbung. Die ammoniakalische Lösung wird durch Schütteln an der Luft schwach rotviolett. Dibenzoat, Blättchen aus Eisessig, *Schmelzp.* 276°. Durch Kochen mit Natriumbisulfit und Behandeln mit Alkali entsteht 1,5-Dioxynaphthalin (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 80, 229).

NH_2

OH

Darstellung durch Alkalischmelze der 1-Naphthylamin-5-sulfosäure mit 80%iger Natronlauge bei 240° während 8h; Ausbeute etwa 75% (*Agfa*, *D R. P.* 49448; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* 3, 324). Andere Bildungsweisen, z. B. aus 1,5-Naphthylendiamin durch Kochen mit Bisulfitlösung oder aus α-Naphthol bzw. 1,5-Naphtholsulfosäure mit Natriumamid, sind ohne technische Bedeutung (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 69, 81; 70, 348; F. SACHS, *D. R. P.* 181333, 173522; *B.* 39, 3018).

Verwendung als Kupplungskomponente für Lanacylblau B, für braunviolette Acetatseidenfarbstoffe (*I. G.*, *F. P.* 629097), die Acylverbindungen für indigoide Farbstoffe.

1-Amino-6-naphthol. Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 190°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie in Alkalien und Säuren. Färbt sich an der Luft dunkel, mit Eisenchlorid violettblau. Die Lösungen zeigen violette Fluorescenz (FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 2079). Dibenzoat, Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 223°. Pikrat, gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 183° (F. SACHS, *B.* **39**, 3016; W. F. BROWN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 1766).

Darstellung aus 1-Naphthylamin-6-sulfosäure durch Alkalischmelze (*Bayer, D. R. P.* 74060; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 319). Läßt sich schwerer verschmelzen als die 1,7-Säure.

Verwendung in der Druckerei zur Grundierung (Aminonaphthol BD) für braunschwarze Töne.

1-Amino-7-naphthol. Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 206°. Sublimierbar, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Wässerige Lösungen der Salze fluorescieren violett. Eisenchlorid färbt grünblau. Dibenzoat, Nadeln aus Eisessig, *Schmelzp.* 208°. *N*-Acetylverbindung, Nadeln aus Wasser, *Schmelzp.* 164° (F. KEHRMANN, *B.* **42**, 351; F. SACHS, *B.* **39**, 3026).

Darstellung aus 1,7-CLEVE-Säure durch Schmelzen mit 5 Tl. Natronlauge 85%ig bei 285° (300°). Ausbeute etwa 70% (*Cassella, D. R. P.* 69458; W. F. BROWN, *Journ. Amer. chem. Soc.* **51**, 1766; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 328).

Verwendung. Die *N*-Acylverbindungen als Kupplungskomponenten für Chromierungsfarbstoffe und für Grundierungen in der Druckerei (*BASF, D. R. P.* 283 742. 288 963; *I. G., D. R. P.* 432 426).

2-Amino-7-naphthol. Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 208°, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. *HCl*-Salz, Blättchen, leicht löslich in Wasser. Eisenchlorid erzeugt einen schwarzen Niederschlag. *N*-Acetylderivat *Schmelzp.* 232°. Diacetylderivat *Schmelzp.* 156°. Dibenzoat, Nadeln, *Schmelzp.* 181° (L. C. RAIFORD, *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 559; W. FUCHS, *B.* **55**, 658; F. SACHS, *B.* **39**, 3026). Durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammonsulfit entsteht 2,7-Naphthylendiamin (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 89).

Darstellung durch Alkalischmelze der 2,7-Naphthylaminsulfosäure bei 280° (*Ciba, D. R. P.* 47816) oder besser aus 2,7-Dioxynaphthalin mit Ammoniak unter Druck (*Ciba, D. R. P.* 55059) oder mit Ammoniak und Ammonsulfit beim Kochen (FRANZEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **78**, 155; vgl. *BASF, D. R. P.* 134 401).

Verwendung für basische Nitrosoeisenlacke (*Geigy, D. R. P.* 494 531) und für Naphthol-AS-Entwickler (*I. G., D. R. P.* 432 426).

Oxynaphthalincarbonsäuren (Oxynaphthoesäuren).

Sie werden erhalten aus α- und β-Naphthol nach der KOLBEschen Salicylsäuresynthese; die wichtigste ist die 2,3-Naphtholcarbonsäure. Angeregt durch die enorme Entwicklung der Naphthol-AS-Farben hat man neuerdings auch andere Oxycarbonsäuren nach einem allgemein anwendbaren Verfahren dargestellt: Naphthylaminsulfosäuren werden diazotiert, in die Cyansulfosäuren übergeführt und mit Alkali zu den Oxynaphthoesäuren bzw. Oxynaphthoesäuresulfosäuren verschmolzen (*I. G., D. R. P.* 444 325; *E. P.* 276 126, 296 010). Ihre technische Verwendbarkeit ist noch ungewiß.

1-Naphthol-2-carbonsäure, 1,2- oder α-Oxynaphthoesäure. Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 187° (191°), schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. *Na*-Salz, Blättchen aus Wasser, ziemlich leicht löslich. *Ca*- und *Ba*-Salz, Nadeln, schwer löslich. Chlorid, gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 86°. Methylester, Tafeln, *Schmelzp.* 78°, Äthylester *Schmelzp.* 49°. Anilid *Schmelzp.* 154° (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **22**, 790; R. ANSCHÜTZ, *A.* **346**, 362). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Salze intensiv blau. Kochen mit Wasser spaltet langsam, mit Natriumbisulfitlösung schnell Kohlendioxyd ab (H. TH. BUCHERER, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 990). Mit salpetriger Säure entsteht 2-Nitroso-1-naphthol, mit Salpetersäure

2,4-Dinitro-1-naphthol (R. NIETZKI, *B.* **20**, 1275; V. KOSTANECKI, *B.* **25**, 1641), mit Brom die 4-Brom-1,2-oxynaphthoesäure, *Schmelzp.* 238°. Die Kondensation mit Benzotrichlorid in alkalischer Lösung liefert 1,2-Oxynaphthoesäure-4-phenylketon (*Ciba, D. R. P.* 378908), Diazoverbindungen kuppeln in 4-Stellung, ein zweites Mal in 2-Stellung unter Abspaltung der Carboxylgruppe (E. GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3610).

Darstellung durch Erhitzen von absolut trockenem α-Naphtholnatrium mit Kohlendioxyd im Autoklaven auf 130°, wie bei Salicylsäure, Bd. **II**, 235, beschrieben (R. SCHMITT, *B.* **20**, 2699; *D. R. P.* 31240; *Heyden, D. R. P.* 38052; vgl. *Schering, D. R. P.* 138563).

Verwendung für chromierbare Triphenylmethanfarbstoffe, wie Naphthochromblau BN, Naphthochromgrün G, Chromoxanviolett, als Kupplungskomponente für Metachromfarbstoffe.

2-Naphthol-1-carbonsäure, 2,1-Oxynaphthoesäure. Nadeln aus wässerigem Alkohol. Die Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei 156°; bei langsamem Erhitzen zerfällt sie schon bei 124–128° in β-Naphthol und Kohlendioxyd. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. NH_4-Salz, Nadeln, schwer löslich. Methylester *Schmelzp.* 76° (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **22**, 790; V. MEYER, *B.* **28**, 189). Zerfällt langsam beim Erwärmen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung über 40° in β-Naphthol und Kohlendioxyd, sehr rasch beim Kochen mit Natriumbisulfitlösung (H. TH. BUCHERER, *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 990; H. KAUFMANN, *B.* **15**, 806). Eisenchlorid färbt die Lösung in Alkohol blau. Kuppelt mit Diazoverbindungen in 1-Stellung unter Abspaltung der Carboxylgruppe. Mit salpetriger Säure entsteht 1-Nitroso-2-naphthol (R. NIETZKI, *B.* **20**, 1274).

Darstellung aus absolut trockenem β-Naphtholnatrium und Kohlendioxyd im Autoklaven bei 130°, s. Salicylsäure (R. SCHMITT, *B.* **20**, 2701, *D. R. P.* 31210; *Heyden, D. R. P.* 38052; *Schering, D. R. P.* 138563; vgl. L. SCHÄFFER, *A.* **152**, 292; Theorie der Bildung s. S. TIJMSTRA, *B.* **39**, 15; E. SCHWENK, *Chem.-Ztg.* **53**, 297).

Verwendung. Ist das Zwischenprodukt bei der Darstellung der 2,3-Oxynaphthoesäure (s. d.). Dient als Naphtholgrund in der Druckerei (M. BATTEGAY, *D. R. P.* 238841, Bd. **III**, 790).

2-Naphthol-3-carbonsäure, 2,3- oder β-Oxynaphthoesäure. Über die Struktur vgl. R. MÖHLAU, *B.* **28**, 3100; R. LESSER, *B.* **58**, 2109; K. FRIES, *B.* **58**, 2845. Gelbe rhombische Blättchen aus Wasser, *Schmelzp.* 216°, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Wird am besten aus Essigsäure krystallisiert. Oxynaphthoylchlorid, citronengelbe Nadeln, schmilzt bei 99°, das Amid bei 217° (H. MEYER, *Monatsh. Chem.* **22**, 791; K. FRIES, *B.* **58**, 2845; BRITISH SYNTHETICS LTD., *A. P.* 1684273; *M. L. B., D. R. P.* 295183). Der Methylester bildet gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 73°, Äthylester, Nädelchen, *Schmelzp.* 85°, Phenylester, Blättchen, *Schmelzp.* 128°. *O*-Acetylderivat, Nadeln, *Schmelzp.* 176° (E. STROHBACH, *B.* **34**, 4153; ROSENBERG, *B.* **25**, 3635; GRADENWITZ, *B.* **27**, 2624).

Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure blau und bildet 2,2-Dioxy-3,3-dicarboxy-1,1-dinaphthyl (*Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **48**, 1035). Durch Kochen mit Natriumsulfitlösung entsteht β-Naphthol, mit Ammoniak und Ammonsulfit im Autoklaven β-Naphthylamin, mit Anilin und Natriumbisulfit Phenyl-β-naphthylamin, mit Hydrazinen und Bisulfit Naphthocarbazole (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 445; **75**, 252; **77**, 403; **79**, 377; *Chem. Ztrlbl.* **1902**, II, 990; *D. R. P.* 208960; FRIEDLÄNDER, *B.* **54**, 622). Die Bromierung in Eisessig liefert 1-Brom-2,3-oxynaphthoesäure, *Schmelzp.* 235°, und 1,6-Dibrom-2,3-oxynaphthoesäure (GRADENWITZ, *B.* **27**, 2624), die Nitrierung das 1-Nitroderivat, *Schmelzp.* 233–238° (ROBERTSON, *Journ. prakt. Chem.* [2] **48**, 534). Die Kondensation des Säurechlorids mit Kohlenwasserstoffen nach FRIEDEL-CRAFTS führt zu Ketonen, z. B. mit Benzol zum 2,3-Oxynaphthophenon, *Schmelzp.* 161° (*I. G., D. R. P.* 483148). Über Sulfurierung s. 2-Naphthol-3-carbon-6-sulfosäure.

Darstellung aus absolut staubtrockenem Naphtholnatrium mit Kohlendioxyd bei 230–240°, analog dem technischen Verfahren für Salicylsäure, Bd. **II**, 236 (R. SCHMITT, *B.* **20**, 2702; *Heyden, D. R. P.* 50341). Zuerst bildet sich β-naphtholkohlensaures Natrium, bei 130° die 2,1-Oxynaphthoe-

säure, bei 230–240° durch Umlagerung die 2,3-Säure (E. SCHWENK, *Chem.-Ztg.* 53, 297; *A. P.* 1 700 546; *Verein, D. R. P.* 485 274). Eine Reinigung erfolgt am besten durch Umlösen mit Ammoncarbonat (E. STROHBACH, *B.* 34, 4143).

Eine große Anzahl abgeänderter Verfahren für diese wichtige Säure ist bekannt geworden, z. B. Carboxylierung von β-Naphtholnatrium in β-Naphthol (*Bayer, D. R. P.* 423 034), in Paraffin (NATIONAL ANILINE & CHEMICAL CO., *A. P.* 1 503 984), primäre Darstellung von 2,1-Oxynaphthoesäure und Umlagerung (E. SCHWENK, c. l.; vgl. *Du Pont, A. P.* 1 648 839, 1 450 990; J. ROGER, *A. P.* 1 470 039).

Verwendung als Kupplungskomponente für Lackfarbstoffe, wie Brillantlackrot R, Litholrubin, Lackbordeaux B, Permanentrotmarken und für Chromierungsfarbstoffe. 2,3-Oxynaphthoesäure ist im Handel als Naphthol D zur Grundierung in der Druckerei (Bd. **III**, 796), als Entwickler O für Diazotierfarbstoffe auf Baumwolle und Acetatseide. Es dient ferner zur Verlackung und Fixierung basischer Triphenylmethanfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 441 326; *F. P.* 636 991).

Wichtig als Zwischenprodukt zur Darstellung der Arylide (Naphthol-AS-Grunde) und der 2-Aminonaphthalin-3-carbonsäure (s. d.).

2,3-Oxynaphthoesäurearylide. Anilid, gelbliches, amorphes Pulver, schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig. *Schmelzp.* 243°. Löst sich ziemlich schwer in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit überschüssigen Ätzalkalien tritt Verseifung ein. *O*-Acetylverbindung, ziegelrot, *Schmelzp.* 130°. *N*-Acetylverbindung, gelb, *Schmelzp.* 152°. (E. B. HIGGINS, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 2355). Mit Brom entsteht das 1-Brom-2-oxy-3-naphthoesäureanilid, *Schmelzp.* 161°, mit Salpetersäure das 1-Nitroderivat, *Schmelzp.* 236–238° (die durch Reduktion und Diazotierung erhältliche Diazoverbindung dient für lichtempfindliche Schichten, *Kalle, F. P.* 665 132). Über Sulfurierung vgl. K. DZIEWOŃSKI, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 45; *I. G., D. R. P.* 397 313, 482 944. Die alkalische Lösung des Anilids bildet mit Formaldehyd Methylen-di-β-oxynaphthoesäureanilid; dieses läßt sich leicht wiederum spalten (K. BRASS, *B.* **61**, 993). Die Reaktion hat praktische Bedeutung. Man fügt Formaldehyd beim Grundieren mit Oxynaphthoesäurearyliden hinzu, um einerseits die Affinität zur Faser zu vergrößern, andererseits die Arylide zu stabilisieren. Über Pyridiniumverbindungen s. BRITISH SYNTHETICS LTD., *E. P.* 230 920.

(Formel: Naphthalinring mit —OH und —$CO \cdot NH \cdot C_6H_5$)

Darstellung. 188 *kg* 2,3-Oxynaphthoesäure (100%ig) werden in 500 *kg* Toluol suspendiert, mit 94 *kg* Anilin vermischt und bei 80° während 3h mit 65 *kg* Phosphortrichlorid versetzt. Man erhitzt 3h zum Sieden, macht mit Soda schwach alkalisch und bläst Toluol und überschüssiges Anilin mit Wasserdampf ab. Ausbeute 95–98% d. Th. an reinem Produkt, *Schmelzp.* 243° (*Griesheim, D. R. P.* 293 897, 264 527; vgl. M. SCHÖPF, *B.* 25, 2740). An Stelle von Toluol u. s. w. läßt sich mit Vorteil auch Dimethylanilin verwenden (ROHNER, *Schw. P.* 111 922, 108 072), oder man arbeitet direkt in überschüssigem Anilin (*M. L. B., D. R. P.* 294 799). Der Wichtigkeit dieser Körper entsprechend wurden verschiedene andere Verfahren geschützt, z. B. die Darstellung aus 2,3-Oxynaphthoesäure und Arylsenfölen (*I. G., E. P.* 289 037), vgl. ferner BRITISH SYNTHETICS LTD., *E. P.* 262 958, 268 877; *Griesheim, D. R. P.* 291 139, 284 997; *M. L. B., D. R. P.* 289 027, 295 183; B. A. RYBERG, *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2886; die Darstellung über Naphthisatosäureanhydrid s. *I. G., E. P.* 315 666, *D. P. a.* J. 34926.

Verwendung. Als Naphtholgrund für Entwicklungsfarbstoffe, Naphthol AS, Bd. **II**, 45, als Kupplungskomponente für Lackfarbstoffe. Im Handel sind ferner 2,3-Oxynaphthoesäure-o-toluidid, Naphthol ASD, *Schmelzp.* 193°; das p-Anisidid, Naphthol ASRL, *Schmelzp.* 230°; 5-Chlor-o-toluidid, Naphthol ASTR, *Schmelzp.* 243°; m-Nitranilid, Naphthol ASBS, *Schmelzp.* 246°; p-Nitranilid, Naphthol AN; α-Naphthalid, Naphthol ASBO, *Schmelzp.* 223°; β-Naphthalid, Naphthol ASSW, *Schmelzp.* 243°; o-Anisidid, Naphthol ASOL; Dianisidid, Naphthol ASBR; p-Chloranilid, Naphthol ASE; 2,5-Dimethoxyanilid, Naphthol ASBG.

In einigen hundert Patenten sind die Arylide vieler Amine und deren Kombinationen mit allen möglichen Diazoverbindungen beschrieben. Erwähnenswert sind noch die als Entwickler für tierische Fasern vorgeschlagenen Arylide der Toluolsulfaminoarylamine (*E. P.* 315 666, vgl. BRITISH DYESTUFFS CORP., *E. P.* 281 795) und die Arylide aus sulfurierten Aminen (*I. G., D. R. P.* 478 331).

2-Naphthol-6-carbonsäure, 2,6-Oxynaphthoesäure. Farblose Blättchen, *Schmelzp.* 235°. Alkalische Lösungen fluorescieren blau. Eisenchlorid färbt dunkelbraun. Mit *konz.* Schwefelsäure bei 60° entsteht ein Gemisch der 3- und 8-Sulfosäure (*I. G., D. R. P.*

(Formel: HO_2C— Naphthalinring —OH)

473218, 500366), aus dem Säurechlorid mit z. B. Anisol und Aluminiumchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS das Oxynaphthylanisylketon, *Schmelzp.* 196° (*I. G., E. P.* 305763). Über 1-Amino-2-naphthol-6-carbonsäure vgl. *I. G., D. R. P.* 453432.

Darstellung aus β-Naphtholkalium mit Kohlendioxyd bei 200°. Ausbeute 60% (neben 2,3-Oxynaphthoesäure). β-Naphtholkalium dirigiert die Carboxylgruppe in 6-Stellung, ähnlich wie Phenolkalium p-Oxybenzoesäure liefert (*I. G., D. R. P.* 436524).

Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe und als Zwischenprodukt für 2,6-Oxynaphthoesäurearylide und 2,6-Oxynaphthoesäuresulfosäuren.

Über 1,5-Dioxynaphthalindicarbonsäure vgl. F. v. HEMMELMAYR, *D. R. P.* 296035, 296501, über 2,6-Dioxynaphthalin-3-carbonsäure *I. G., F. P.* 670462, 673468.

Aminonaphthalinsulfosäuren (Naphthylaminsulfosäuren).

Die Naphthylaminsulfosäuren sind technisch von großer Wichtigkeit. Zu ihrer Gewinnung dienen 5 verschiedene Verfahren:

1. Sulfurierung von α- oder β-Naphthylamin oder deren Sulfosäuren, 2. Umsetzung von Naphtholsulfosäuren mit Ammoniak, 3. Reduktion von Nitronaphthalinsulfosäuren, 4. Abspaltung von Sulfogruppen in Naphthylaminpolysulfosäuren, 5. Umlagerung der Sulfogruppen in Naphthylaminsulfosäuren.

1. Sulfurierung. Aus α-Naphthylamin entsteht bei schnellem Sulfurieren 1-Naphthylamin-4-sulfosäure, bei längerer Sulfurierungsdauer tritt an ihre Stelle allmählich die 1,5-Säure, dann die 1,6-Säure neben der 1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure. Es treten also Umlagerungen ein, ähnlich wie bei der Disulfurierung des Naphthalins (H. ERDMANN, *A.* **275**, 193). Diese Sulfurierung wird technisch nicht ausgeführt. Wichtig ist die Verbackung des sauren α-Naphthylaminsulfats bei 180° im Vakuum; sie führt zur Naphthionsäure (1,4). Die Sulfurierung im indifferenten Lösungsmittel gibt 1-Naphthylamin-2-sulfosäure.

Aus β-Naphthylamin erhält man mit 3 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 100° oder 20%igem Oleum bei 70° ein Gemisch von 2,5- und 2,8-Säure neben etwas 2,6- und 2,7-Säure, bei 160° nur 2,6- und 2,7-Säure zu gleichen Teilen (DAHL & Co., *D. R. P.* 29084, 32276; A. GREEN, *B.* **22**, 721; vgl. *B.* **20**, 1426, 2906, 3158). Mit 6 Tl. Oleum von 30% bei 55° entsteht ein Gemisch der 2,5,7- und der 2,6,8-Naphthylamindisulfosäure, bei 85° die 2,6,8-Naphthylamindisulfosäure neben der 2,1,5,7-Naphthylamintrisulfosäure. Der Backprozeß mit β-Naphthylaminsulfat liefert 2-Naphthylamin-6-sulfosäure (LIEBMANN, *Moniteur* **1885**, 1043), die Sulfurierung von β-Naphthylamin im indifferenten Lösungsmittel 2-Naphthylamin-1-sulfosäure. Sulfuriert man Naphthionsäure weiter, so bildet sich ein Gemisch der 1,4,6- und 1,4,7-Naphthylamindisulfosäuren; die gleichen Säuren entstehen auch aus der 1,6- bzw. 1,7-Naphthylaminsulfosäure durch stärkere Sulfurierung. Aus der 1-Acetylamino-5-sulfosäure entsteht die 1,5,7-Säure, aus der 1,4,8- die 1,2,4,8-Säure. Über die Sulfurierung der 2,7- und die 2,3,7-Naphthylamindi- bzw. trisulfosäure s. DRESSEL und KOTHE *B.* **27**, 1193.

Bei der direkten Sulfurierung der Naphthylamine und ihrer Sulfosäuren treten Sulfogruppen immer in o- oder p-Stellung, nie in m- oder peri-Stellung zur Aminogruppe. Die Trennung der verschiedenen gleichzeitig entstandenen Sulfosäuren geschieht fast stets mittels ihrer neutralen oder sauren Salze (Calcium-, Natrium-, Kaliumsalze), die sich durch verschiedene Löslichkeit in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkohol unterscheiden. Sie wird bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen angegeben werden. Uber die Sulfurierung von α- und β-Naphthylamin mit Chlorsulfonsäure vgl. A. CORBELLINI, *Giorn. chim. ind. appl.* **9**, 355.

2. Durch Umsetzung der entsprechenden Naphtholsulfosäuren mit Ammoniak unter Druck bei 240° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit nach BUCHERER werden dargestellt die 2,1-, 2,6-, 2,7-Naphthylaminsulfosäure, die 2,3,6-, 2,6,8-Naphthylamindisulfosäure und die 2,3,6,8-Naphthylamintrisulfosäure.

3. Durch Reduktion von Nitronaphthalinsulfosäuren mit Eisen nach BÉCHAMP werden erhalten die 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-Naphthylaminsulfosäure, die 1,3,6-, 1,3,8-, 1,4,8-, 2,4,8-, 2,4,7-Naphthylamindisulfosäure und die 1,3,6,8- und 1,4,6,8-Naphthylamintrisulfosäure. Aus den Dinitronaphthalinmono- und -disulfosäuren 1,8,4-, 1,5,3,7- und 1,8,3,6 die Naphthylendiaminmono- und -disulfosäuren.

4. Die Abspaltung der Sulfogruppen in Naphthylaminpolysulfosäuren findet Verwendung zur Darstellung der 1,3-Säure aus der 1,3,8-Säure und der 2,5,7-Säure aus der 2,1,5,7-Säure.

5. Durch Umlagerung der Sulfogruppe entsteht aus Naphthionsäure beim Erhitzen für sich oder im indifferenten Suspensionsmittel die 1-Naphthylamin-2-sulfosäure.

Allgemeines. Die Naphthylaminsulfosäuren lassen sich ohne Ausnahme diazotieren, die meisten auch kuppeln. Die Diazogruppe greift in α-Naphthylaminderivaten im allgemeinen in die p-Stellung zu NH_2 ein, ist diese besetzt, in die o-Stellung. Sulfogruppen in 3 und 5 dirigieren in o-Stellung. Die Orientierung ist abhängig vom Charakter der Diazokomponente. β-Naphthylaminderivate kombinieren ausschließlich in α-Stellung. Näheres s. Bd. **II**, 26; L. GATTERMANN, *B.* **30**, 50; *A.* **393**, 188; A. BERNTHSEN, *Chem.-Ztg.* **27**, 846. Über die Geschwindigkeit der Diazotierung und Kupplung von Naphthylaminmonosulfosäuren s. G. WENDELSTEIN, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, II, 1147.

Die Haftfestigkeit der Sulfogruppen in Naphthylaminsulfosäuren ist verschieden, sie nimmt zu von $1<8<5<4<2<3<7<6$. Dementsprechend lassen sie sich auch mehr oder weniger leicht abspalten, z. B. durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren, mit reduzierenden Agenzien, wie Natriumamalgam bzw. elektrolytisch erzeugtem Natriumamalgam (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3028; *Bayer, D. R. P.* 255 724, 248 527, 251 099), oder mit Zinkstaub und Alkalien (*Kalle, D. R. P.* 233 934). So gibt die 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure 1-Naphthylamin-3-sulfosäure; die 2,4,8-Säure 2,4- neben 2,8-Säure; die 1,2,5,7-Säure 1,2,7-Säure; die 1,4,6,8-Säure 1,4,6-Säure; die 2,1,5,7-Säure 2,5,7-Säure u. s. w. Parallel dazu geht auch der Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl in der Alkalischmelze.

Mit Natriumbisulfit bilden alle α-Naphthylaminsulfosäuren, die weder in 2- noch in 3-Stellung eine Sulfogruppe besitzen, ebenso alle β-Aminosulfosäuren, die in 4-Stellung nicht substituiert sind, Schwefligsäureester der entsprechenden Naphtholsulfosäuren nach folgender Gleichung:

$$Ar \cdot NH_2 + 2\,NaHSO_3 = ArO \cdot SO_2Na + NH_4NaSO_3$$

(BUCHERERsche bzw. LEPETIT-BUCHERERsche Reaktion; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **54**, 620; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] Bd. **69**–**81**; *Ztschr. Farbenind.* **3**, 57; W. MADELUNG, *B.* **50**, 105; *BASF, D. R. P.* 115 335, 117 471, 126 136; *Bayer, D. R. P.* 109 102). Mit Alkalien entstehen hieraus die Naphtholsulfosäuren, mit Arylaminen die arylierten Naphthylaminsulfosäuren.

Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen lassen sich die Naphthylaminsulfosäuren arylieren. Interessant ist, daß diejenigen Säuren, die eine zum NH_2 metaständige Sulfogruppe besitzen, bei denen also die BUCHERERsche Reaktion versagt, in 1,3-Diarylaminoderivate übergehen (*Bayer, D. R. P.* 76414, 77866, 78854). Ganz analog bilden sie beim Erhitzen mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge 1,3-Naphthylendiaminsulfosäuren (*Kalle, D. R. P.* 89061, 90905, 90906, 94075, 94079). Die 1,8-Naphthylaminsulfosäuren gehen mit wasserentziehenden Mitteln in die Naphthsultame über; ihre alkalische Lösung ist gelb gefärbt. Über die Chlorierung der 2-Naphthylaminsulfosäuren mit Hypochlorit vgl. *I. G., F. P.* 669 381. Kondensationsprodukte von Aminonaphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd können als Gerbstoffe Verwendung finden (*D. R. P.* 293 041, 293 640, 294 825), die Harnstoffderivate als trypanocide Mittel, vgl. Germanin, Bd. **V**, 694, und 1,4,6,8-Naphthylamintrisulfosäure, ferner J. E. BALABAN, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 3068. Mercurierung s. R. BRIEGER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **89**, 97.

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch titrimetrische Diazotierung mit *n*-Natriumnitritlösung.

1-Naphthylamin-2-sulfosäure. Glänzende Nadeln oder Spieße, ohne Krystallwasser. Löslichkeit in Wasser 1 : 417/0°, 1 : 244/20°, 1 : 125/50°, 1 : 31/100°. Schmilzt unter Zersetzung bei 262—265°; *Na*-Salz, Schuppen, Löslichkeit 1 : 60/20°, 1 : 10/100°; *Ca*-Salz, Prismen, Löslichkeit 1 : 20/100°; *Ba*-Salz, Schuppen, schwerlöslich. Eisenchlorid gibt mit Lösungen der Säure einen moosgrünen Niederschlag. Die Diazoverbindung bildet ein grüngelbes, schwerlösliches Krystallpulver, das Acetylprodukt gelbe Nadeln mit 1 H_2O, leicht löslich in Wasser (P. T. CLEVE, *B.* **24**, 3472; J. DOLIŃSKI, *B.* **38**, 1835; H. ERDMANN, *A.* **275**, 225).

NH_2 SO_3H

Darstellung. *a)* Durch Erhitzen von Naphthionat für sich auf 250°. Ausbeute 40% (GRUNAU, *D. R. P.* 56563). Besser im indifferenten Suspensionsmittel, wie Naphthalin (Ausbeute 75%, *Bayer, D. R. P.* 72833; K. KALCHER, *A.* **414**, 244) oder α-Naphthylamin (*Bayer, D. R. P.* 77118, Ausbeute 54%).
b) Durch Sulfurierung von α-Naphthylamin im indifferenten Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Tetrachloräthan, mit Schwefelsäurechlorhydrin (BRITISH DYESTUFFS CORP., *D. R. P.* 392 460).
c) Aus dem Ammonsalz der α-Naphthylaminsulfaminsäure durch Erhitzen auf 180°. Ausbeute 95% (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **23**, 173; *Gazz. Chim. Ital.* **56**, 620; vgl. TOBIAS, *D. R. P.* 79132).

Verwendung für Echtsäureblau B, als Zwischenprodukt für 1,4-Naphthylendiamin-2-sulfosäure.

1-Naphthylamin-3-sulfosäure. Weiße, schwer lösliche Nadeln. *Na*-Salz leicht lösliche, aussalzbare Schuppen. *Ca*-Salz sehr leicht lösliche Nadeln. *Ba*-Salz + H_2O, glänzende Nadeln. Die Diazoverbindung bildet schwer lösliche, citronengelbe Krystalle; beim Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 1-Naphthol-3-sulfosäure (P. T. CLEVE, *B.* **19**, 2179; *B.* **21**, 3271). Diazoverbindungen kuppeln in 2- oder 4-Stellung (L. GATTERMANN, *A.* **393**, 198). Die Säure gibt in der Alkalischmelze bei 250° 1-Amino-3-naphthol (*D. R. P.* 55059), mit Ammoniak bei 160° 1,3-Naphthylendiamin, *Schmelzp.* 96° (*Kalle, D. R. P.* 89061), mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 150° 1,3-Diphenylnaphthylendiamin (*Bayer, D. R. P.* 75296).

NH_2 SO_3H

Darstellung. Aus 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure durch zweistündiges Erhitzen mit 5 Tl. Schwefelsäure (75%ig) (*Kalle, D. R. P.* 64979) oder durch reduzierende Abspaltung der 8-Sulfogruppe.

Verwendung zur Darstellung der 1-Naphthol-3-sulfosäure.

1-Naphthylamin-4-sulfosäure, Naphthionsäure, krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln mit $^1/_2$ H_2O, gewöhnlich aber wasserfrei. Löslichkeit 1 : 3700/0°, 1 : 3220/20°, 1 : 1700/50°, 1 : 438/100°, sehr schwer in Alkohol (J. DOLIŃSKI, *B.* **38**, 1835), verkohlt beim Erhitzen. Naphthionat = *Na*-Salz + 4 H_2O, rosa gefärbte, bläulich fluorescierende Tafeln, Löslichkeit 1 : 60/20°, 1 : 10/100°. *Ca*-Salz + 8 H_2O, monokline Tafeln, leicht löslich. *Ba*-Salz + 8 H_2O, dimorph. Das Säureamid bildet gelbe Nadeln, *Schmelzp.* 206°. Die Lösungen der Salze fluorescieren blauviolett. Die Fluorescenz ist noch erkennbar in einer Verdünnung von 1 : 200 000, verschwindet aber auf Zusatz von organischen Verbindungen, wie Anilin, Nitrobenzol u. s. w. (J. PINNOW, *Journ. prakt. Chem.* [2] **66**, 283). Eisenchlorid erzeugt eine lehmfarbige Fällung, beim Kochen eine dunkle Lösung. Die Diazoverbindung ist hellgelb, schwer löslich. Durch Kochen der Säure mit *konz.* oder der Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure entsteht 2,4-Dinitro-1-naphthol, *Schmelzp.* 138° (O. N. WITT, *B.* **19**, 56; P. T. CLEVE, *B.* **23**, 958). Mit Wasserdampf bei 180° oder durch Reduktion mit Natriumamalgam bildet sich α-Naphthylamin (H. ERDMANN, *A.* **247**, 313; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3028). Durch Kochen mit Bisulfit und alkalische Verseifung oder durch Verschmelzen mit Natronlauge entsteht 1-Naphthol-4-sulfosäure, ebenso durch Verkochen des Diazokörpers mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure tritt Umlagerung ein, zuerst in die 1,5-, dann in die 1,6-Naphthylaminsulfosäure. Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen für sich oder in indifferenter Suspension 1-Naphthylamin-2-sulfosäure, die Sulfurierung mit Oleum die DAHLschen Säuren (s. d.). Die 1-Naphthyl-

NH_2 SO_3H

amin-4-sulfosäure kuppelt mit Diazoverbindungen in 2-Stellung, das Natriumsalz des Anilinfarbstoffes krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Nadeln mit $^1/_2 H_2O$. Über die Acetylierung und die Eigenschaften der Acetylaminosäure vgl. O. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T. 224.

Darstellung. Die Naphthionsäure wurde erstmals erhalten von R. PIRIA durch Erhitzen von α-Nitronaphthalin mit Ammonsulfit in alkoholischer Lösung (*A.* 78, 31; vgl. *E. P.* 254402). Sie entsteht auch durch direkte Sulfurierung von α-Naphthylamin neben der 1,5-Säure. Zur technischen Darstellung unterwirft man das saure α-Naphthylaminsulfat dem Backprozeß (NEVILE-WINTHER, *B.* **13**, 1948).

143 Tl. α-Naphthylamin werden bei 70° geschmolzen und mit 102 Tl. *konz.* Schwefelsäure vermischt. Man erwärmt auf 170°, versetzt mit 10 Tl. Oxalsäure und erhitzt die anfänglich dünnflüssige Masse auf Blechen in einem Backofen 8h auf 180° (ev. Vakuum). Nach dem Erkalten wird der graue Kuchen pulverisiert, mit 1400 Tl. Wasser aufgekocht und mit 50 Tl. Kreide neutralisiert. Man filtriert kochend und fällt mit Salzsäure, filtriert, löst die Säure in 45 Tl. Soda und 400 Tl. heißem Wasser und läßt krystallisieren. Ausbeute 250 Tl. (FIERZ, Farbenchemie III, 55). Über die Darstellung aus p-Toluolsulto-α-naphthylamin mit Schwefelsäure bei 90° s. *E. P.* 257 927, aus α-Nitronaphthalin mit Hydrosulfit in Eisessig H. TH. BUCHERER, *D. R. P.* 423 029. Quantitative Bestimmung mit Kaliumbromat *Chem.-Ztg.* **17**, 1265, besser durch Diazotierung mit *n*-Nitritlösung.

Verwendung. Als Diazokomponente sowie als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Echtrotmarken, Kongorot, Baumwollrotmarken u. s. w. Als Zwischenprodukt zur Darstellung der 1-Naphthol-4-sulfosäure, der 1-Naphthylamin-2-sulfosäure und der 1,4,6- und 1,4,7-Naphthylamindisulfosäuren (s. d.). Naphthionsäure ist auch zur Bekämpfung von akutem Jodismus und von Nitritvergiftungen empfohlen worden, ferner zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen (POULENC FRÈRES, *D. R. P.* 206 343).

NH_2 … HO_3S (Strukturformel)

1-Naphthylamin-5-sulfosäure, LAURENTsche Säure, ist die älteste der bekannten Naphthylaminsulfosäuren. Kleine Nadeln + 1 H_2O, Löslichkeit 1 : 950/15°, ziemlich leicht in kochendem Wasser. *Na*-Salz + 1 H_2O, Nadeln. *Ca*-Salz + 9 H_2O, perlmutterglänzende Tafeln. Beide Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. *Ba*-Salz + 6 H_2O, leicht lösliche, glänzende Blättchen (O. N. WITT, *B.* **19**, 578; R. MAUZELIUS, *B.* **20**, 3401). Alle Salze verwittern leicht. Säureamid *Schmelzp.* 259°. Die Lösungen der Säuren und ihrer Salze fluorescieren grün. Ferrichlorid gibt vorübergehende Rotfärbung, mit Bromwasser entsteht eine intensiv violette Färbung, die rasch durch Rotviolett in Kirschrot übergeht und dann ganz verblaßt. Die Diazoverbindung bildet schwach gelbliche mikroskopische Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser; durch Verkochen entsteht die 1,5-Naphtholsulfosäure. Die Benzylidenverbindung krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättern mit 2 H_2O. Wasserdampf bei 180° oder Reduktion mit Natriumamalgam spalten die Sulfogruppe ab. In *konz.* Schwefelsäure bei 130° findet Umlagerung statt zur 1,6-Naphthylaminsulfosäure. Die Alkalischmelze liefert 1,5-Aminonaphthol (*Agfa, D. R. P.* 49448). Über die Acetylierung und die Eigenschaften der Acetylaminosäure vgl. O. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T. 224.

Darstellung. 128 Tl. Naphthalin werden sulfuriert und nitriert, wie bei 1,5-Nitronaphthalinsulfosäure beschrieben. Die gekalkte und mit Soda umgesetzte Lösung wird mit 320 Tl. Eisen, 20 Tl. Essigsäure (40%ig), 500 Tl. Wasser reduziert während 3—4h bei 98°, das Eisen soll schwarz sein, der Auslauf farblos. Man macht mit Soda alkalisch und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Kochsalz die 1,8-Säure quantitativ aus (100 Tl.); aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ansäuern 32 Tl. 1,5-Säure.

Die Reduktion läßt sich auch sauer ausführen, d. h. die mit Wasser verdünnte Nitrierung wird, ohne gekalkt zu werden, direkt auf 1260 Tl. Eisen gegeben, so daß die Reaktion kongoneutral und die Temperatur 80° zeigt. Darauf erhitzt man zum Kochen und filtriert die ausgeschiedenen Ferrosalze der beiden Naphthylaminsulfosäuren. Diese werden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ausfallenden freien Säuren filtriert, mit Soda oder Magnesit gelöst und getrennt wie oben (FIERZ, Farbenchemie III, 35; SCHOELLKOPF, *D. R. P.* 40571).

Die Darstellung der 1,5-Säure durch direkte Sulfurierung von α-Naphthylamin oder dessen Chlorid oder Sulfat mit Oleum in der Kälte hat kein technisches Interesse. Als Nebenprodukt entsteht die 1,4-Säure, eine Trennung erfolgt durch Umkrystallisieren der *Ca*-Salze aus Alkohol (O. N. WITT, *B.* **19**, 578; H. ERDMANN, *B.* **20**, 3185; *A.* 275, 200). Über ihre Darstellung aus α-Acetnaphthalid vgl. LANGE, *B.* **20**, 2940; EWER & PICK, *D. R. P.* 42874; aus α-Naphthylamin mit Chlorsulfonsäure A. CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 355, über die Reduktion der Nitrosäure mit Wasserstoff und Nickel als Katalysator bei 60° und 5 *Atm.* GUALTIERO POMA, *F. P.* 560 318.

Verwendung für zahlreiche Azofarbstoffe, so z. B. als Diazokomponente für Sulfonsäureschwarz- und Sulfoncyaninschwarzmarken, für Echtrot u. s. w., als Kupplungskomponente für Benzopurpurin 6 B, Dianilbordeaux BG, Dianilrot 6 B, Diazoschwarz B u. s. w., als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-5-sulfosäure, M-Säure und 1,5-Aminonaphthol.

1-Naphthylamin-6-sulfosäure, CLEVE-Säure 1,6. Würfelartige, wasserfreie Krystalle aus heißem Wasser, Blättchen oder Tafeln + 2 H_2O bei langsamer Krystallisation. Löslichkeit 1 : 1000/16⁰, 1 : 200/100⁰. *Na*-Salz + H_2O oder $4^1/_2\,H_2O$, dimorph (Tafeln); *K*-Salz + H_2O, Blättchen; *Ca*-Salz + 2 H_2O oder 7 H_2O, dimorph (Tafeln), alle drei sind leicht löslich in Wasser; *Mg*-Salz + 12 H_2O, große Tafeln, verliert über Calciumchlorid 6 H_2O, verwittert leicht, ziemlich schwer löslich. Die wässerigen Lösungen der Salze fluorescieren schwach grün, Eisenchlorid färbt sie intensiv blau. Die Säure ist sehr beständig; weder durch Wasserdampf bei 190⁰, noch durch Reduktion mit Natriumamalgam läßt sich die Sulfogruppe abspalten; mit *konz.* Schwefelsäure in der Hitze tritt keine Umlagerung ein, Unterschied von der 1,4-, 1,5- und 1,8-Säure. Die Alkalischmelze gibt 1,6-Aminonaphthol, *Schmelzp.* 190⁰. Die Diazoverbindung bildet orange, ziemlich schwer lösliche Krystalle. In essigsaurer Lösung kuppelt CLEVE-Säure in 4-Stellung (P. T. CLEVE, *Bull. Soc. chim. France* **26**, 447; H. ERDMANN, *A.* **275**, 265).

Darstellung. Naphthalin wird β-sulfuriert und nitriert, das Gemisch der entstandenen 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfosäure gekalkt, wie auf S. 802 beschrieben. Zur Reduktion läßt man die neutrale oder schwach lackmussaure Lösung der Calcium-, Natrium- oder Magnesiumsalze innerhalb 2–3ʰ einlaufen in ein kochendes Gemisch von 300 Tl. mit 20 Tl. Salzsäure oder Essigsäure (80%ig) angeätztem Eisen und 200 Tl. Wasser. Die Reduktionsflüssigkeit soll fortwährend deutlich lackmussauer reagieren. Man kocht weitere 2ʰ, macht mit Kalkmilch oder Soda alkalisch, bis eine filtrierte Probe mit Ferricyankalium kein Eisen mehr anzeigt, und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure stark kongosauer gestellt; innerhalb weniger Stunden fällt das Gemisch der CLEVE-Säuren aus. Ausbeute 75% d. Th. Die Trennung der Säuren erfolgt über die *Mg*-Salze (1,6-*Mg*-Salz schwer löslich) oder über die *Na*-Salze (1,7-*Na*-Salz ziemlich schwer löslich). Z. B. löst man das Gemisch in 1000 Tl. kochendem Wasser und 35 Tl. Soda und läßt erkalten. Nach 24ʰ haben sich 70–80 Tl. reine 1,7-CLEVE-Säure abgeschieden. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Aussäuern 75–85 Tl. 1,6-CLEVE-Säure. Die letztere bedarf einer Reinigung; man löst sie in kochendem Wasser und Magnesiumcarbonat und läßt das *Mg*-Salz krystallisieren (FIERZ, Farbenchemie III, 31; vgl. NATIONAL ANILINE AND CHEMICAL Co., *A. P.* 1594547). Über ihre Entstehung bei der Sulfurierung von α-Naphthylamin s. H. ERDMANN, *A.* **275**, 200.

Verwendung. Das Gemisch der CLEVE-Säuren für Sambesischwarz V, Columbiaschwarz FF, Diaminschwarzmarken, Benzidinfarbstoffe u. s. w. Die reine 1,6-Säure als Zwischenprodukt für 1-Amino-4-acetylaminonaphthalin-7-sulfosäure, 4-Nitro-1-naphthylamin-6-sulfosäure, 1,6-Aminonaphthol und für 1-Naphthylamin-4,6-disulfosäure. (Über Äthoxy-CLEVE-Säure s. S. 847.)

1-Naphthylamin-7-sulfosäure, CLEVE-Säure 1,7. Nadeln oder flache Prismen mit 1 H_2O. Löslichkeit 1 : 220/25⁰, 1 : 33/100⁰. (Bildet leicht übersättigte Lösungen.) *Na*-Salz + $^1/_2\,H_2O$, Nadeln oder Prismen, ziemlich schwer löslich, leicht aussalzbar. *Ca*-Salz + 2 H_2O, leicht löslich in Wasser und Methylalkohol. *Mg*-Salz sehr leicht löslich. Säureamid *Schmelzp.* 181⁰. Die Lösungen der Salze fluorescieren schwach grün, auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht eine kornblumenblaue Färbung, die mit Essigsäure in Rot umschlägt. Die Diazoverbindung bildet rötliche, glänzende Krystalle; sie ist ziemlich leicht löslich (P. T. CLEVE, *B.* **21**, 3264; H. ERDMANN, *A.* **275**, 272). Darstellung s. 1,6-Säure. Verwendung als Mittelkomponente für Polyazofarbstoffe s. Bd. **II**, 37, z. B. Benzolichtblau BL, 2 GL, 4 GL, 8 GL, Siriusblau B, 2 G, 4 G, 6 G, Siriusgrau B u. s. w. Als Zwischenprodukt für 1,7-Aminonaphthol und 1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure.

1-Naphthylamin-8-sulfosäure, Peri-Säure, SCHÖLLKOPFsche Säure. Weiße Nadeln mit 1 H_2O, Löslichkeit 1 : 4800/21⁰, 1 : 238/100⁰. *Na*-Salz, Blätter, Löslichkeit 1 : 88/24⁰, 1 : 37/100⁰, sehr leicht aussalzbar. *K*-Salz, Nadeln, Löslichkeit 1 : 28/19⁰, 1 : 6,7/100⁰. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze langsam violett. Die Diazoverbindung bildet

graue glänzende Prismen; sie ist unbeständig, schon bei 30° beginnt Stickstoffentwicklung; bei 50°, schneller beim Verkochen entsteht quantitativ 1,8-Naphthsulton, *Schmelzp.* 154°. Die Reaktion dient zur quantitativen Bestimmung der 1,8-Säure in Gemischen. Verdünnte Schwefelsäure bei 180° oder nascierender Wasserstoff spalten die Sulfogruppe unter Bildung von α-Naphthylamin ab (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3032; H. ERDMANN, *A.* **247**, 318; **275**, 274). Wird 1,8-Naphthylaminsulfosäure mit 6 Tl. Schwefelsäure 20^h auf 89° erhitzt, so tritt zu 92% Umlagerung in Naphthionsäure ein (A. WAHL, *Bull. Soc. chim. France* [4] **41**, 514). Mit Wasser unter Druck entsteht 1-Naphthol-8-sulfosäure; in der Alkalischmelze bei 240° 1,8-Aminonaphthol; mit wässerigen Alkalien unter Druck 1,8-Dioxynaphthalin. Durch Sulfurierung mit Oleum bildet sich die 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, dann die 1-Naphthylamin-2,4,8-trisulfosäure; die Acetylaminosäure gibt 1-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 75084). Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid u. s. w., entsteht 1,8-Naphthsultam, *Schmelzp.* 177° (*Journ. Amer. chem. Soc.* **29**, 1319). Über einige Derivate, wie z. B. N-(2′4′-Dinitrophenyl)-1-naphthylamin-8-sulfosäure, gelbe Prismen, *Schmelzp.* 179°, vgl. C. FINZI, *Annali Chim. appl.* **15**, 50. Darstellung s. 1,5-Säure. Verwendung als Zwischenprodukt für 1,8-Naphthsulton, 1-Naphthol-8-sulfamid, 1,8-Naphtholsulfosäure, 1,4,8-Naphthylamindisulfosäure, 1,2,4,8-Naphthylamintrisulfosäure bzw. 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure und für 1-Naphthylamin-6,8-disulfosäure.

$HO_3S \quad NH \cdot C_6H_5$

1-Phenylaminonaphthalin-8-sulfosäure, Phenyl-Perisäure. Farblose Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser. *Na*-Salz, leicht löslich, schmilzt schon bei Handwärme im Krystallwasser. *Mg*-Salz, Tafeln, ziemlich schwer löslich. Darstellung. Durch Erhitzen der Perisäure mit Anilin und Anilinchlorhydrat auf 160° (*Bayer, D. R. P.* 70349, 71168), auch in Gegenwart von Wasser (*Kalle, D. R. P.* 170630, vgl. auch *A. P.* 1617313). Zusätze, wie Benzoesäure, Oxalsäure, werden empfohlen. – 1 Tl. reine 1,8-Naphthylaminsulfosäure wird mit 3 Tl. Anilin im Emailkessel auf 160° erwärmt. Vorhandenes Wasser destilliert man im Vakuum mit etwas Anilin ab. Nach 24stündigem Rühren wird das überschüssige Anilin abdestilliert und darauf das gebildete Anilinsalz der Phenyl-Perisäure mit der berechneten Menge Natronlauge zersetzt. Den Rest des Anilins vertreibt man mit Wasserdampf. Die verbleibende Lösung wird direkt auf Farbstoffe verarbeitet. Um die Säure in fester Form zu gewinnen, benutzt man am besten das ziemlich schwer lösliche und haltbare Magnesiumsalz (FIERZ, Farbenchemie III, 38). Ein technisches Verfahren s. L. MARTIN, *Ztschr. Farbenind.* **20**, 9. Verwendung für Sulfonsäureblau-, Sulfoncyanin- und Sulfonsäureschwarzmarken s. Bd. **II**, 33. 1-Tolylaminonaphthalin-8-sulfosäure wird dargestellt wie das Phenylderivat (*Bayer, D. R. P.* 71158). Verwendung für Sulfonsäureblau G, Tolylblau.

SO_3H / NH_2

2-Naphthylamin-1-sulfosäure, TOBIAS-Säure. Die freie Säure ist dimorph, Blätter ohne Wasser oder Nadeln mit Krystallwasser, verwittert leicht. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. *Na*-Salz + 1 H_2O, glänzende Blättchen, leicht löslich, aussalzbar. Die Lösungen fluorescieren nicht. Die Diazoverbindung bildet gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. In *konz.* Schwefelsäure bei 80° lagert sie sich um in 2,5- und 2,8-Naphthylaminsulfosäure (A. GREEN, *Journ. chem. Soc. London* **113**, 85). Kondensiert sich mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Bisulfit zu Naphthocarbazol (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **81**, 6, 27).

Darstellung aus 2-naphthol-1-sulfosaurem Natrium durch 10stündiges Erhitzen mit 4 Tl. Ammoniak auf 240° (TOBIAS, *D. R. P.* 74688) oder durch Erhitzen mit Ammoniak und Ammonsulfit (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 357). Technisch heute dargestellt aus β-Naphthylamin durch Sulfurierung in indifferenten Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Tetrachloräthan, mit Chlorsulfonsäure. Zum Beispiel 143 Tl. β-Naphthylamin werden in 700 Tl. Tetrachloräthan gelöst und bei 20° mit 120 Tl. Chlorsulfonsäure versetzt. Man rührt 6^h und erhitzt darauf 3^h zum Sieden. Mit Wasserdampf wird das Lösungsmittel und überschüssiges β-Naphthylamin abdestilliert und darauf die freie Säure mit Salzsäure gefällt (BRITISH DYESTUFFS CORP., *D. R. P.* 392460).

Verwendung als Diazokomponente für Pigmentfarbstoffe wie Litholrot R, B u. s. w., ferner vorgeschlagen als Holzimprägnierungsmittel (BROWN, *A. P.* 1714761).

NH_2 / SO_3H

2-Naphthylamin-5-sulfosäure, DAHLsche Säure. Weiße Nadeln, Löslichkeit 1:1300/20°, 1:260/100°, in Alkohol fast unlöslich. *Na*-Salz + 5 H_2O, Tafeln, verwittert leicht, sehr löslich in Wasser (1:1), 1:10 in siedendem Alkohol. *K*-Salz + H_2O, Rhomboeder. *Ca*-Salz + 11 H_2O, Nadeln, verwittert, Löslichkeit 1:11/20°. *Ba*-Salz + $2^1/_2$ H_2O, leicht

löslich. Die Lösungen der Säure sowie der Salze fluorescieren rotblau. Die Diazoverbindung bildet grüngelbe, sehr schwer lösliche Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° wird die Sulfogruppe nicht abgespalten, wohl aber mit nascierendem Wasserstoff. In *konz.* Schwefelsäure von 160° tritt Umlagerung in 2,7- und 2,6-Säure ein (*Bayer, D. R. P.* 42272, *B.* **20**, 1429).

Darstellung: 1 Tl. β-Naphthylamin trägt man in 5 Tl. *konz.* Schwefelsäure ein und rührt 3—4h bei 50°. Eine Probe soll vollständige Sulfurierung ergeben. Man gießt in Wasser, filtriert die ausgeschiedenen freien Säuren und führt sie in die *Na*-Salze über, oder man kalkt und sodet. Nach dem Eindampfen und Trocknen werden diese mit 6 Tl. 94%igem Alkohol extrahiert. Ungelöst bleibt das *Na*-Salz der 2,8-Säure, 50—55%. In Lösung geht ein Gemisch von 35—40% 2,5-Säure neben 5—7% 2,6- und 2,7-Säure. Man destilliert den Alkohol ab, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure die freien Säuren. Zur Reinigung der 2,5-Säure krystallisiert man das *Na*-Salz aus Wasser oder reinigt über das *Ba*-Salz (Dahl, *D. R. P.* 29084, 32271, 32276; *BASF, D. R. P.* 20760; H. Erdmann, *A.* **275**, 277; A. Green, *B.* **22**, 721; S. Forsling, *B.* **20**, 2099). Die Sulfurierung läßt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit *konz.* Schwefelsäure innerhalb 60h oder mit 20%igem Oleum ausführen. A. Green (*Journ. chem. Soc. London* **113**, 35) hat gefunden, daß die Verhältnisse sich wenig ändern innerhalb des Temperaturbereiches 10—80° und innerhalb der Konzentration Schwefelsäure 93% — Oleum 20%. Es entsteht ein Gleichgewicht. Von 80—120° bilden sich 2,6- und 2,7-Säure in erheblichen Mengen, bei 150° sind sie Hauptprodukte. Über die Darstellung mit Chlorsulfonsäure bei 10° s. A. Corbellini, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 355, aus der 2-Nitronaphthalin-5-sulfosäure H. Kappeler, *B.* **45**, 635.

Verwendung als Diazokomponente im Gemisch mit der 2,8-Säure für Seidenponceau G, E; Palatinechtgrün B. Als Zwischenprodukt zur Darstellung der 2-Naphthol-5-Sulfosäure, der 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure (neben der 2,1,5-Säure) und der 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 80878; *Proceed. Chem. Soc.* **1890**, 129).

2-Naphthylamin-6-sulfosäure, Brönner-Säure. Glänzende Blätter oder Schuppen mit 1 H_2O, Löslichkeit 1:2500/20°, 1:260/100°, *Na*-Salz + 2 oder 3 H_2O, weiße seidenglänzende Blättchen, Löslichkeit 1:63/0°, 1:40/20°, in Alkohol 1:565/0°, sehr leicht bei 78°. *K*-Salz + 1 H_2O, glänzende Nadeln, Löslichkeit 1:40/20°. *Ca*-Salz + 6 H_2O, glänzende Blättchen, Löslichkeit 1:225/20°. *Ba*-Salz + 5 oder 6 H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1:450/20°. Die Lösungen der Säure und der Salze fluorescieren blau. Die Diazoverbindung bildet ein rotgelbes, schwer lösliches Pulver (S. Forsling, *B.* **20**, 76). Die Säure gibt in wässeriger Lösung mit Hypochlorit 1,2-Naphthazindisulfosäure, hellgrüngelbes Pulver, violett löslich in *konz.* Schwefelsäure (W. Meigen, *B.* **33**, 2717).

HO_3S—[Naphthalinring]—NH_2

Darstellung. Man erhitzt 2-naphthol-6-sulfosaures Ammoniak mit 3 *Mol.* Ammoniak 24h auf 190° (Farbenfabrik vorm. Brönner, *D. R. P.* 22547; *B.* **16**, 1517; S. Forsling, *B.* **20**, 76; vgl. L. Landshoff, *D. R. P.* 27378). Leichter geht die Umsetzung mit Ammoniak und Ammonsulfit nach Bucherer (*Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 357). Über die Darstellung durch Sulfurierung von β-Naphthylamin vgl. *Bayer, D. R. P.* 41505; *Agfa, D. R. P.* 44248; G. Schultz, *B.* **20**, 3158; *Bayer, B.* **20**, 1429; A. Weinberg, *B.* **20**, 2908; **21**, 637, aus β-Naphthylaminsulfaminsäure bei 180° *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **23**, 173.

Verwendung als Diazokomponente für Azofarbstoffe vom Typus Echtrot AV, Biebricher Scharlach (Bd. **II**, 303, **IV**, 101), Echtbraun 3B, als Kupplungskomponente für Benzidinfarbstoffe, z. B. Deltapurpurin 5B, und als Zwischenprodukt zur Darstellung der 2,6,8- und der 2,1,6-Naphthylamindisulfosäuren.

2-Naphthylamin-7-sulfosäure, *F*-Säure, seidenglänzende Nadeln oder Prismen mit 1 H_2O aus warmem Wasser (beim Kochen zerfallen sie zu einem wasserfreien, schwer löslichen sandigen Pulver). Löslichkeit 1:5000/20°, 1:350/100°. *Na*-Salz + 4 H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1:70/20°, sehr leicht bei 100°, leicht auch in kochendem Alkohol. *Ca*-Salz + 6 H_2O, blau fluorescierende Blätter, Löslichkeit 1:260/20°, 1:35/100°. *Ba*-Salz + 5 H_2O, Nadeln, 1:400/20°, leicht löslich bei 100°. Die Lösung der Salze fluoresciert rotviolett. Die Diazoverbindung bildet schwer lösliche, orange, würfelförmige Krystalle. In der Alkalischmelze entsteht 2-Amino-7-naphthol. Literatur s. 2,6-Säure.

HO_3S—[Naphthalinring]—NH_2

Darstellung. 2-Naphthol-7-sulfosäure, dargestellt aus 2,7-Naphthalindisulfosäure durch Alkalischmelze, wird mit Ammoniak bei 250° amidiert, besser mit Ammoniak und Ammonsulfit oder

Natriumbisulfit bei 190° nach BUCHERER (*Cassella, D. R. P.* 43740; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 70, 357). Über die Darstellung durch Sulfurierung von β-Naphthylamin vgl. 2,6-Säure.

Verwendung als Kupplungskomponente für Benzidinfarbstoffe, z. B. Deltapurpurin 5 B u. s. w., als Zwischenprodukt für 2,4,7- und 2,5,7-Naphthylamindisulfosäure (DRESSEL und KOTHE, *B.* 27, 1193).

2-Äthylaminonaphthalin-7-sulfosäure, weiße Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Sie wird dargestellt durch Äthylieren der 2,7-Naphthylaminsulfosäure mit Chloräthyl im Autoklaven (*Bayer, D. R. P.* 41506) oder durch Sulfurierung von Äthyl-β-naphthylamin, s. d., mit Monohydrat (*Leonhardt, D. R. P.* 95624). Verwendung für Azofarbstoffe, z. B. Tuchrot 3 B, Benzoechtrosa u. s. w.

HO_3S— —$NH \cdot C_2H_5$

2-Naphthylamin-8-sulfosäure, Badische Säure. Glänzende Nadeln oder Prismen. Löslichkeit 1 : 1700/20°, 1 : 200/100°, unlöslich in Alkohol. *Na*-Salz ohne H_2O, Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, 1 : 200/78°. *Ca*-Salz + 6 H_2O, Tafeln, 1 : 11 20°. *Ba*-Salz + 4 H_2O, Prismen, 1 : 23/20°. Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau. Die Diazoverbindung bildet grüngelbe, sehr schwer lösliche Nadeln. Mit nascierendem Wasserstoff (Natriumamalgam) entsteht β-Naphthylamin. Die Badische Säure kuppelt sehr schwer und nur mit ganz energisch kuppelnden Diazokomponenten.

HO_3S —NH_2

Darstellung. Durch Sulfurierung von β-Naphthylamin, s. 2,5-Säure, oder aus 2-Naphthol-8-sulfosäure mit Ammoniak und Ammonsulfit (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 70, 358). Über Reduktion von 2-Nitronaphthalin-8-sulfosäure vgl. H. KAPPELER, *B.* 45, 635.

Verwendung im Gemisch mit der 2,5-Säure als Diazokomponente für Echtsäureponceau, Seidenponceau. Die reine Säure ist ein Abfallprodukt und findet Verwendung für Wollschwarzmarken, neuerdings als Kupplungskomponente für Acetatseidenfarbstoffe (*I. G., D. R. P.* 452 213).

1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, FREUNDsche Säure, krystallisiert in feinen Nadeln mit 4 H_2O, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydiert sich leicht an der Luft. Saures *Na*-Salz + 3 H_2O, lange Nadeln, Löslichkeit 1 : 28/18°. Saures *Ca*-Salz + 3 H_2O, mikroskopische Krystalle, 1 : 59/18°. Neutrales *Ca*-Salz + 5 H_2O, Tafeln, sehr leicht löslich. Saures *K*-Salz + 2 H_2O, Nadeln, 1 : 230/18°. Saures *Ba*-Salz + 3 H_2O, mikroskopische Krystalle, 1 : 59/18°. Neutrales *Ba*-Salz + 4 H_2O, Tafeln oder Nadeln, leicht löslich (ALÉN, BEILSTEINS Handbuch, 3. Aufl., Bd. II, 630; L. FREUND, *D. R. P.* 27346). Die Lösungen der Salze zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. Die Diazoverbindung ist sehr leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° unter Druck entsteht 1-Naphthol-3,6-disulfosäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* 30, 1462; *Cassella, D. P. a.,* C. 4375), mit Arylaminen 1,3-Diarylaminonaphthalin-6-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 76414), mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge bei 180° 1,3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 89061). Die Alkalischmelze gibt 1,3,6- und 1,6,3-Aminonaphtholsulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 82676).

NH_2 HO_3S— —SO_3H

Darstellung. Die neutralisierte Lösung der auf S. 802 beschriebenen 1-Nitronaphthalindisulfosäure-3,6 wird mit 180 Tl. Gußeisenspänen, 10 Tl. Essigsäure und 300 Tl. Wasser innerhalb 3h reduziert. Man macht mit Soda alkalisch, filtriert und dampft auf 800 *Vol.-Tl.* ein. Durch Zusatz von 100 Tl. Kaliumchlorid und 100 Tl. Salzsäure fällt die FREUNDsche Säure aus. Ausbeute 60% (FIERZ, Farbenchemie III, 30). Die Säure läßt sich auch darstellen aus der 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure durch Abspaltung einer Sulfogruppe mit Zinkstaub und Natronlauge unter Rückfluß (*Kalle, D. R. P.* 233 934).

Verwendung für Azofarbstoffe, wie Anthrazitschwarz B, R, Naphthylaminschwarz D, Diazobrillantgrün 3 G, für Neolanfarbstoffe (*Ciba, F. P.* 609 517), als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-3,6-disulfosäure.

1-Naphthylamin-3,7-disulfosäure. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser. *Ca*-Salz + 2 H_2O, in kaltem Wasser leicht, in heißem schwer löslich (ALÉN, *B.* 17, R. 437). Darstellung. Kann als Nebenprodukt der FREUNDschen Säure gewonnen werden, aus 2,6-Naphthalindisulfosäure durch Nitrieren und Reduzieren oder aus der 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure durch Abspaltung einer Sulfogruppe (*Bayer, D. R. P.* 255 724). Findet für billige Wollschwarz Verwendung.

NH_2 HO_3S— —SO_3H

1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure, Aminonaphthalindisulfosäure ε. Feine Nadeln + 5 H_2O, verliert über *konz.* Schwefelsäure 2 H_2O, verwittert, sehr leicht löslich in Wasser. Neutrales *Na*-Salz + H_2O oder 2 H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1:3/20°. Saures *Na*-Salz + 2 H_2O, Nadeln, 1:33/18°. Saures *K*-Salz + 2 H_2O, 1:100/18°. Neutrales *Ca*-Salz + 2 H_2O, sehr leicht löslich. Neutrales *Ba*-Salz + 3½ H_2O, Nadeln, 1:65/18°, 1:19/80°. Saures *Ba*-Salz + 3½ H_2O, Nadeln, 1:240/18°, 1:60/80°. Die Lösungen der Säure und Salze fluorescieren blaugrün. Die Diazoverbindung bildet farblose, schwer lösliche Nadeln. Kuppelt schwer, d. h. nur mit energisch kuppelnden Diazokomponenten. Durch Kochen mit 75%iger Schwefelsäure entsteht 1-Naphthylamin-3-sulfosäure, mit Wasser unter Druck bei 200° 1-Naphthol-3,8-disulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 64979; *M. L. B., D. R. P.* 71494). Die Alkalischmelze bei 200° gibt 1-Amino-8-naphthol-3-sulfosäure (*Bayer, D. P. a.*, F. 4723), 25%ige Natronlauge bei 190° 1,8-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 82422). Anilin und salzsaures Anilin bei 150° liefern 1,3-Diphenylaminonaphthalin-8-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 75296); Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge 1,3-Diaminonaphthalin-8-sulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 89061). Mit wasserentziehenden Mitteln, wie 20%igem Oleum, entsteht 1,8-Naphthsultam-3-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 79566; *I. G.*; *D. R. P.* 442 610).

Darstellung. Reine 1,6-Naphthalindisulfosäure, s. d., wird in *konz* Schwefelsäure gelöst und bei 10° mit der Theorie + 10% Salpetersäure in Form von Mischsäure nitriert. Man kalkt, sodet, reduziert und fällt aus dem Filtrat das saure Natriumsalz. In Lösung bleiben geringe Mengen 1,4,7- und 2,4,7-Naphthylamindisulfosäure (EWER & PICK, *D. R. P.* 52724). Trennung über die Bariumsalze *E. P.* 161 859. Über die Darstellung aus dem Gemisch 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäure, d. h. direkt von Naphthalin ausgehend, s. 1,4,8-Säure (A. BERNTHSEN, *B.* 22, 3327; *B.* 23, 3088; G. SCHULTZ, *B.* 23, 77; P. FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1535; *Chem. Ztrlbl.* 1899, I, 289).

Verwendung. Für Azofarbstoffe unbedeutend. Wichtig als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-3,8-disulfosäure bzw. 1,8-Naphthsulton-3-sulfosäure und 1-Naphthol-8-sulfamid-3-sulfosäure, 1-Naphthylamin-3-sulfosäure und 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-8-sulfosäure.

1-Naphthylamin-4,6-disulfosäure, DAHLsche Säure II. Nadeln aus Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Neutrales *Na*-Salz, sehr leicht löslich. Saures *Na*-Salz Löslichkeit 1:6/20°. Neutrales *Ca*-Salz + 5 H_2O, seidenglänzende Nadeln, löslich in 85%igem Alkohol. Die Lösungen der Säure und Salze fluorescieren blau. Die Diazoverbindung bildet gelbe, ziemlich schwer lösliche Nadeln. In der Alkalischmelze bei 180° entsteht 1-Amino-6-naphthol-4-sulfosäure (DAHL, *D. R. P.* 68232), mit Kaliumhydroxyd bei 240° 1,6-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (DAHL, *D. R. P.* 57114).

Darstellung. 100 Tl. Naphthionsäure werden langsam in 350 Tl. Oleum (25%ig) bei 30° eingetragen. Nach 48h enthält die Reaktionsmasse etwa 35% 1,4,6- und 50% 1,4,7 Naphthylamindisulfosäure. Man führt in die Calciumsalze über und extrahiert diese nach dem Trocknen mit der 10fachen Menge 85%igem Alkohol. Die DAHLsche Säure II geht in Lösung, zurück bleibt DAHLsche Säure III (DAHL, *D R P.* 41957; H. ERDMANN, *A* 275, 218). Über ihre Entstehung aus *α*-Naphthylamin durch Sulfurierung vgl. DAHL, *D. R. P.* 41957, aus 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure mit Zinkstaub und Natronlauge *Kalle, D. R. P.* 233 934. Die einfachste Methode besteht in der Sulfurierung der 1,6-CLEVE-Säure mit 10%igem Oleum bei 10° (*Cassella, D. P. a.* C. 4021; *Friedländer* 3, 432).

Verwendung. Das Gemisch der beiden DAHLschen Säuren, auch als *α*-Naphthylamindisulfosäure D bezeichnet, für Naphthylaminschwarz- und Naphtholschwarzmarken.

1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure, DAHLsche Säure III. Farblose Nadeln + 4 H_2O, verwittert rasch, Löslichkeit in Wasser 1:143/20°, 1:20/100°, unlöslich in Alkohol. Neutrales *Na*-Salz + 3 H_2O, 1:3,8/18°. Saures *Na*-Salz 1:140/20°, 1:20/100°. Neutrales *Ba*-Salz + 4 H_2O, 1:13,5/18°, 1:7,5/80°. Das *Ca*-Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Die Lösungen der reinen Säure und ihrer Salze fluorescieren grün, durch wenig β-Naphthylamindisulfosäure verunreinigt blau. Die Diazoverbindung bildet schwach gelbe, ziemlich

leicht lösliche Nadeln. Durch Kochen mit Salpetersäure geht sowohl die Säure wie ihre Diazoverbindung in Naphtholgelb S über (A. ARMSTRONG, *Proceed. Chem. Soc.* **1890**, 17). Erhitzen mit Bisulfit und nachträgliche Zersetzung des Schwefligsäureesters liefert 1-Naphthol-4,7-disulfosäure (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **111**, 332).

Darstellung. S. DAHLsche Säure II. Entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung der 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure (s. d.). Am einfachsten läßt sich die Säure darstellen aus 1,7-CLEVE-Säure durch Sulfurierung mit Monohydrat bei 110° (*Cassella, D. P. a.* C. 3939; *Friedländer* **3**, 432). Interessant ist auch ihre Bildung aus 1,8-Dinitronaphthalin mit Sulfit (*M. L. B, D. R. P.* 215338, 221383).

Verwendung für Naphthylaminschwarz- und Naphtholschwarzmarken (vgl. *F. P.* 636489) und als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-4,7-disulfosäure.

1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, Naphthylamindisulfosäure S. Lange farblose Nadeln $+3\,H_2O$, leicht löslich in Wasser. Neutrales *Na*-Salz $+2\,H_2O$, Nadeln, Löslichkeit 1:12/18°, 1:4/100°. Saures *Na*-Salz $+\frac{1}{2}H_2O$, 1:100/18°, 1:20/100°. Saures *K*-Salz $+H_2O$, 1:198/18°, 1:5/100°. Neutrales *Ca*-Salz $+2\frac{1}{2}H_2O$, 1:47,5/18°, 1:28/100°. Neutrales *Ba*-Salz $+1\,H_2O$, 1:425/18°, 1:80/100°. Saures *Ba*-Salz $+1\frac{1}{2}H_2O$, 1:460/18°, 1:112/100°. Die Lösungen der Salze fluorescieren stark gelbgrün. Die Diazoverbindung bildet schwer lösliche, farblose Nadeln, durch Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht 1-Naphthol-4,8-disulfosäure (EWER & PICK, *D. R. P.* 52724, *D. R. P.* 45776) bzw. 1,8-Naphthsulton-4-sulfosäure (*BASF, D. R. P.* 55094) und 1-Naphthol-8-sulfamid-4-sulfosäure (*BASF, D. R. P.* 53934). Die gleichen Säuren entstehen aus der 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure direkt mit Hilfe der BUCHERERschen Reaktion (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 49). In der Alkalischmelze mit 60%iger Natronlauge bei 250° bildet sich 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 71836), bei 200° mit 90%iger Natronlauge 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 75317). Durch Sulfurierung mit 25%igem Oleum entsteht 1,8-Naphthsultam-2,4-disulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 79566; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 2139), durch Kondensation mit Phosphoroxychlorid 1,8-Naphthsultam-4-sulfosäure (W. KÖNIG, *B.* **55**, 2149).

Darstellung. Es existieren verschiedene technische Verfahren zur Herstellung dieser wichtigen Säure. *a)* Man sulfuriert 1,8-Naphthylaminsulfosäure mit 3 Tl. Oleum (10%ig) bei 80°, bis eine Probe sich in Wasser leicht löst und auf Zusatz von Alkalien grüne Fluorescenz zeigt. Man kalkt, sodet und säuert aus (*Schöllkopf, D. R. P.* 40571).

b) Man nitriert 28 Tl. 1,5-Naphthalindisulfosäure (s. d.), gelöst in 90 Tl. *konz.* Schwefelsäure, mit 10 Tl. Salpetersäure (40° *Bé*) bei 10°. Es entsteht ein Gemisch von 1,4,8- und 2,4,8-Nitronaphthalindisulfosäure. Man gießt in Wasser, kalkt, sodet und reduziert die Gesamtlösung mit Eisen und Essigsäure. Aus dem Filtrat fällt man mit Kochsalz die 1,4,8-Säure, durch Ansäuern mit Salzsäure die 2,4,8-Säure (*Cassella, D. R. P.* 65997). Eine Trennung über die Bariumsalze beschreibt das *E. P.* 161859.

c) Naphthalin wird bei tiefer Temperatur disulfuriert zur 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäure (s. d.) und das Gemisch mit der Theorie + 10% Salpetersäure (Mischsäure) nitriert. Es entsteht ein Gemisch von 1,4,8- und 2,4,8-Nitronaphthalindisulfosäure (aus der 1,5-Disulfosäure) und 1,3,8- neben kleineren Mengen 1,4,7- und 2,4,7-Nitronaphthalindisulfosäure (aus der 1,6-Disulfosäure gebildet). Man kalkt, sodet und reduziert mit Eisen. Mit Kochsalz fällt man die 1,4,8-Säure als neutrales *Na*-Salz, durch Aussäuern des Filtrates die 1,3,8-Säure als saures *Na*-Salz. In der Mutterlauge sind noch vorhanden die 2,4,8-, 1,4,7- und 2,4,7-Säuren. Die erstere läßt sich durch Aussalzen oder als *Ba*-Salz gewinnen (*Agfa, D. R. P.* 45776; vgl. *E. P.* 161859; A. BERNTHSEN, *B.* **22**, 3327; **23**, 3088; G. SCHULTZ, *B.* **23**, 77).

Verwendung für Farbstoffe unbedeutend. Als Zwischenprodukt für 1-Naphthol-4,8-disulfosäure bzw. Sulton- und Sulfamidsulfosäure, 1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure, 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure und 2-Amino-1-naphthol-4,8-disulfosäure.

1-Naphthylamin-5,7-disulfosäure. Saures *Na*-Salz $+5\,H_2O$, farblose Nadeln, sehr leicht löslich, aussalzbar. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Kochsalzlösung. Darstellung aus α-Acetnaphthalid oder 1-Acetylaminonaphthalin-5-sulfosäure durch Sulfurieren und Verseifen (*BASF, D. R. P.* 69555). Verwendung zur Darstellung der *M*-Säure.

2-Naphthylamin-1,5-disulfosäure. Die kaum untersuchte Säure gibt ein ziemlich schwer lösliches normales Kaliumsalz. Die Lösung der reinen Säure fluoresciert rot. Die farblose Diazoverbindung gibt mit Alkalien 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfosäure (*BASF*, *D. R. P.* 145 906). In der Alkalischmelze bei 200° entsteht 2-Amino-5-naphthol-1-sulfosäure (*Kalle*, *D. R. P.* 233 105) Darstellung s. 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure. Verwendung für Azofarbstoffe vom Typus des Litholrots, als Zwischenprodukt für 2,5,7- und 2,1,5,7-Naphthylamindi- bzw. trisulfosäure.

SO_3H / NH_2 / SO_3H

2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, Amino-R-Säure. Die Säure ist wenig erforscht. Nadeln aus Wasser, schwer löslich. *Na*-Salz mikroskopische Blättchen. Die leicht löslichen Salze geben schwach violettblau fluorescierende Lösungen. Kuppelt leicht. Ihre Diazoverbindung bildet schwer lösliche, schön hellgelbe Nädelchen. Chloriertes Pyridin färbt orangerot. In der Alkalischmelze bei 240° entsteht 2-Amino-3-naphthol-6-sulfosäure (*M. L. B.*, *D. R. P.* 53076; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **27**, 763).

HO_3S / NH_2 / SO_3H

Darstellung aus *R*-Säure mit 3 Tl. Ammoniak bei 240° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 180°. Ausbeute gut (vgl. L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378; W. PFITZINGER, *B.* **22**, 398).

Verwendung als Kupplungskomponente für Benzolichtrot 9 BL, Brillantpurpurin R, 10 B, Kongoorange R, Brillantkongo G, R, Diaminscharlach B u. s. w., als Zwischenprodukt für 2-Amino-3-naphthol-6-sulfosäure.

2-Naphthylamin-4,7-disulfosäure, ANDRESEN-Säure. Nadeln + 8 H_2O, verwittern rasch. Neutrales *Na*-Salz + 3 H_2O, Nadeln. Saures *Na*-Salz + 1 H_2O, verfilzte Nadeln aus kochendem Wasser. Neutrales *Ba*-Salz + 4 H_2O, Prismen, kalt schwer löslich. Verdünnte Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren stark rotblau. Die Diazoverbindung bildet ziemlich leicht lösliche, gelbe Nädelchen. Durch Erhitzen mit Anilin und Anilinsalz entsteht 2,4-Diphenylnaphthylendiamin-7-sulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 77866). Die Alkalischmelze gibt 2-Amino-4-naphthol-7-sulfosäure, die Hydrolyse mit verdünnten Alkalien 1,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (*Bayer*, *D. P. a.* F. 7978; *Friedländer* **IV**, 593).

HO_3S / NH_2 / SO_3H

Darstellung. Als Nebenprodukt s. 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure oder durch Sulfurierung von 2-Naphthylamin-7-sulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 79243; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 1196; vgl. G. SCHULTZ, *B.* **23**, 77).

Verwendung für Wollschwarzmarken (Nebenprodukt).

2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure, *C*-Säure, Säure IV. Lange farblose Nadeln oder Prismen + 1 H_2O, leicht löslich in Wasser, schwer in *konz.* Schwefelsäure. Neutrales *Na*-Salz + 5 H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1 : 4/18°. Saures *Na*-Salz + 1 H_2O, weiße verfilzte Nadeln, 1 : 9,5/18°, schwer löslich in Alkohol. Neutrales *K*-Salz + 1 H_2O, 1 : 6,5/18°. Neutrales *Ca*-Salz + 3 H_2O, 1 : 3/18°. Neutrales *Ba*-Salz + 4 H_2O, 1 : 29/18°. Saures *Ba*-Salz + 1/2 H_2O, Nadeln, 1 : 91/18°, 1 : 46/80°. Lösungen der Salze fluorescieren tief blau. Die Säure kuppelt sehr schwer, bildet aber leicht Diazoaminoverbindungen. Ihre Diazoverbindung krystallisiert in schwach gelben, schwer löslichen Nadeln, durch Verkochen entsteht 2-Naphthol-4,8-disulfosäure (*Cassella*, *D. R. P.* 65997). Darstellung s. 1,4,8-Säure (P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 289). Verwendung als Diazokomponente für Siriusblau B, Siriusgrau B u. s. w., als Zwischenprodukt für 2-Naphthol-4,8-disulfosäure.

HO_3S / NH_2 / SO_3H

2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure, Naphthylamindisulfosäure J, krystallisiert aus Salzsäure in Nadeln, aus Wasser in glänzenden Blättchen mit 5 H_2O, Löslichkeit 1 : 3,4/20°. Neutrales *Na*-Salz + 6 H_2O, Nadeln, zerfließt bei Handwärme, 1 : 0,4/15°. Saures *Na*-Salz + 4 H_2O, rhombische Nadeln, 1 : 11,5/15°. Saures *K*-Salz + 4 H_2O, Prismen, 1 : 39/15°. Neutrales *Ca*-Salz + 4 H_2O, monokline Prismen, 1 : 1,5/15°. Neutrales *Ba*-Salz + 3 H_2O, Nadeln, 1 : 3,4/15°. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau (H. E. FIERZ und M. BRAUNSCHWEIG, *Helv. chim. Acta* **6**, 1146). Mit Hypobromit in saurer Lösung nimmt die Säure leicht

HO_3S / NH_2 / SO_3H

2 Brom auf; die Reaktion dient zur quantitativen Bestimmung. Die Diazoverbindung krystallisiert in feinen Nadeln, leicht löslich, aussalzbar. In der Alkalischmelze entsteht 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (s. d.).

Darstellung. Man trägt ein Gemisch von 192 Tl. β-Naphthylaminsulfat und 1 Tl. Soda in 800 Tl. Oleum (15%) bei 40° ein (die sich entwickelnde Kohlensäure verhindert ein Zusammenbacken). Nach $^1/_2$ h gibt man innerhalb 15′ bei 40° weitere 350 Tl. Oleum (66%ig) hinzu. Die Sulfurierung wird 24h bei 55° und darauf 24h bei 85° gehalten. Es entsteht ein Gemisch der 2,6,8- und 2,1,5,7-Naphthylamindi- bzw. -trisulfosäure (letztere entsteht einheitlich aus den primär gebildeten 2,5,7- und 2,1,5-Naphthylamindisulfosäuren, *Bayer*, *D. R. P.* 80878). Man läßt auf 50° erkalten, gießt in 1900 Tl. Wasser und Eis, so daß die Temperatur 60° nicht übersteigt. Die 2,6,8-Naphthylamindisulfosäure fällt innerhalb 6h rein aus. (132 Tl. 100%ig). Das Filtrat, 2300 Tl., die 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfosäure enthaltend, wird bei 125° 3–4h gekocht; dadurch wird die 1-Sulfogruppe abgespalten. Innerhalb 48h bei 5° scheidet sich die 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure aus. Sie wird in der 5fachen Menge Wasser gelöst und mit 100 Tl. Kochsalz ausgesalzen (113 Tl. 100%ig) (FIERZ, Farbenchemie III, 45). Ein ebenfalls technisches Verfahren sulfuriert schwächer, nur zum Gemisch der 2,6,8-, 2,1,5- und 2,5,7-Naphthylamindisulfosäuren und trennt diese. Über die Darstellung aus 2-Naphthylamin-5-sulfosäure durch Sulfurierung s. ARMSTRONG und WYNNE, *Proceed. chem. Soc.* **1890**, 128; *Bayer*, *D. R. P.* 80878; aus 2-Naphthylamin-7-sulfosäure neben der 2,1,7- und 2,4,7-Säure s. *Bayer*, *D. R. P.* 79243; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 1194. Sulfurierung mit Chlorsulfonsäure vgl. A. CORBELLINI, *Giorn. Chim. ind. appl.* **9**, 355.

Verwendung als Zwischenprodukt für *J*-Säure (s. d.).

2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure, Amino-G-Säure. Nadeln + 4 H_2O aus verdünnter Salzsäure, Löslichkeit 1:10/20°. Neutrales *Na*-Salz + 1 H_2O, Prismen, 1:0,7/15°. Saures *Na*-Salz + 4 H_2O, lange Nadeln, 1:12/15°. Neutrales *K*-Salz + 2 H_2O, Prismen, 1:0,9/15°. Saures *K*-Salz + 2 H_2O, rhombische Prismen, 1:39/15°. Neutrales *Ca*-Salz + 3 H_2O, monokline Tafeln, 1:2,4/15°. Neutrales *Ba*-Salz + 3 H_2O, Tafeln, 1:7,3/15° (H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **6**, 1146). Die Lösung der Salze fluoresciert blau. Die Säure kuppelt sehr schwer, nur mit energisch kuppelnden Diazokomponenten. Ihre Diazoverbindung bildet gelbliche, ziemlich leicht lösliche Nadeln. In der Alkalischmelze entsteht γ-Säure (s. d.). Die Sulfurierung bei 130° gibt 2-Naphthylaminsulfamin-6,8-disulfosäure, dann die 2,3,6,8-Naphthylamintrisulfosäure (DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 2151).

HO_3S / HO_3S— / —NH_2

Darstellung. *a)* Aus β-Naphthylamin durch Sulfurierung s. 2,5,7-Säure (GANS, *D. R. P.* 35019). *b)* Aus 2-Naphthol-6,8-disulfosäure durch Umsetzung mit Ammoniak bei 240° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 150°. Ausbeute 92% (vgl. L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 358). Verfahren *b)* wird wohl kaum mehr technisch ausgeführt, da bei der Darstellung der wichtigen *J*-Säure genügend 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure anfällt. Über die Darstellung aus 2,8- und 2,6-Naphthylaminsulfosäure s. ARMSTRONG und WYNNE, *Proceed. Chem. Soc.* **1890**, 128.

Verwendung als Diazokomponente für Brillantcrocein 9 B, Carbonschwarz B, 3 B, Wollschwarzmarken u. a. m., als Zwischenprodukt zur Darstellung der γ-Säure.

1-Naphthylamin-2,4,8-trisulfosäure. Es ist nur das Sultam der Säure bekannt. Na_2-Salz ($Na_2C_{10}H_5O_8NS_3$) + 2 H_2O, farblose Nadeln, reagiert stark sauer, leicht löslich in Wasser. Zeigt keine Fluorescenz. Neutrales Na_3-Salz + 8 $^1/_2$ H_2O, gelbe Blätter, leicht löslich in Wasser mit prachtvoll grüner Fluorescenz, schwer in Alkohol. Neutrales *Ba*-Salz, leicht löslich. Die Salze schmecken bitter. Die Säure gibt keine Diazoverbindung und kuppelt nicht. Mit 20%iger Salzsäure bei 140° bildet sich 1-Naphthylamin-8-sulfosäure, mit 50%iger Schwefelsäure bei 112° 1-Naphthylamin-2,8-disulfosäure (*Cassella*, *D. R. P.* 75710). Der Sultamring ist im Gegensatz zum Sultonring sehr beständig. Die Alkalischmelze bei 180° führt zur 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure; mit 65%iger Natronlauge bei 270° entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 79566, 77703, 80668; *Cassella*, *D. R. P.* 81282; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 2142).

HO_3S NH_2 / —SO_3H / SO_3H

Darstellung. 1 Tl. Naphthylamin-4,8-disulfosäure wird mit 2 Tl. Oleum (40%ig) bei 90° sulfuriert, bis eine Probe keine Diazoverbindung mehr bildet (*Bayer*, *D. R. P.* 79566, 80668; *Agfa*, *D. P. a.* A. 3346). Man kann auch direkt von der 1-Naphthylamin-8-sulfosäure ausgehen.

Verwendung als Zwischenprodukt für 1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure (s. d.).

1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure, KOCHsche Säure. Verfilzte Nädelchen + 6 H_2O, Löslichkeit in Wasser 1 : 0,5/18°, in absolutem Alkohol 1 : 8·18°. Neutrales *Na*-Salz + 5 H_2O, Nadeln, 1 : 3/18°. Saures *Na*-Salz + 4 H_2O, Nadeln, 1 : 15/18°, schwer löslich in Kochsalzlösung, ebenso in verdünnter Salzsäure. Neutrales *K*-Salz + 1 H_2O, 1 : 4/18°. Neutrales *Ca*-Salz, 1 : 3/18°. Über Arylaminsalze (Anilinsalz, *Schmelzp.* 312°) vgl. R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, T 157, über mikroskopische Prüfung *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1190. Verdünnte Lösungen der Salze fluorescieren nicht. Die Diazoverbindung bildet farblose Nadeln, leicht löslich, aussalzbar. Sie ist beständig. Durch Hydrolyse der sauren Salze mit 4 Tl. Wasser bei 200° entsteht 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure, bzw. 1,8-Naphthsulton-3,6-disulfosäure, ebenso durch Verkochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (H. KOCH, *D. R. P.* 56058; *M. L. B.*, *D. R. P.* 71495). Mit 6 Tl. Oleum (25%ig) bei 70° bildet sich 1,8-Naphthsultam-3,6-disulfosäure; Na_3-Salz + 4 H_2O, tiefgelbe Blättchen, leicht löslich mit intensiv gelber Farbe, Na_2-Salz, farblose Nadeln; 20%ige Salzsäure spaltet den Sultamring (*Bayer*, *D. R. P.* 79566; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 2146). Die Alkalischmelze bei 180° gibt *H*-Säure (s. d.).

Darstellung. *a)* Die neutrale oder schwach saure Lösung der 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure (s S. 803) wird mit 180 Tl. Eisen, 10 Tl. Essigsäure (40%), 1000 Tl. Wasser, kochend reduziert. Man macht mit Soda lackmusalkalisch, filtriert und dampft auf 1000 *Vol.-Tl.* ein. Durch Zusatz von 200 Tl. Kochsalz und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt man das saure Natriumsalz. Ausbeute 60% d. Th., bezogen auf angewandtes Naphthalin.

b) Saure Reduktionsmethode. Das Nitrierungsgemisch wird in Wasser eingetragen, bei 0° mit 180 Tl. Eisennägel versetzt und 8 h gerührt. Die Temperatur steigt auf 50°. Man erwärmt kurze Zeit auf 70°, trennt vom unverbrauchten Eisen und fällt die KOCHsche Säure mit Kochsalz. Zur Reinigung wird sie aus Wasser umgelöst (H. KOCH, *D. R. P.* 56058; FIERZ, Farbenchemie III, 19, 24). Über kathodische Reduktion s. *Geigy*, *Schw. P.* 86741, über katalytische Reduktion G. POMA, *E. P.* 190 114; vgl. auch die Darstellung aus 1-Nitronaphthalin-3,8-disulfosäure durch Kochen mit Bisulfit (A. FISCHESSER, *D. R. P.* 76438).

Verwendung. Zwischenprodukt für 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure, *H*-Säure und Chromotropsäure.

1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure, *B*-Säure. Die Säure ist nur wenig untersucht. Saures *Na*-Salz, Nädelchen, leicht löslich in Wasser. Alkalische Lösungen fluorescieren intensiv grün. Durch Verkochen der leicht löslichen, nicht aussalzbaren Diazoverbindung entsteht 1-Naphthol-4,6,8-trisulfosäure, bzw. 1,8-Naphthsulton-4,6-disulfosäure (*Kalle*, *D. P. a.* K. 11104; *Friedländer* **4**, 530; *Bayer*, *D. P. a.* F. 7006; *Friedländer* **4**, 519). Gibt mit Wasser oder verdünnter Salzsäure bei 200° 1-Naphthol-6,8-disulfosäure (*Kalle*, *D. R. P.* 82563), mit 75%iger Schwefelsäure unter Rückfluß 1-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (*Kalle*, *D. R. P.* 83146). Wasserentziehende Mittel, wie Oleum u. s. w., liefern 1,8-Naphthsultam-4,6-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 79566, 80668). In der Alkalischmelze bei 170° entsteht *K*-Säure (s. d.), durch Hydrolyse mit verdünnten Alkalien bei 250° 1,8-Dioxynaphthalin-4,6-disulfosäure.

Darstellung. Man nitriert Naphthalin-1,3,5-trisulfosäure (s. d.) mit Mischsäure und reduziert den Nitrokörper, wie bei der KOCHschen Säure beschrieben. Über Reduktion in Gegenwart von Kupfer oder Nickelsalzen s. E. HERTEL, *Schw. P.* 118 720.

Verwendung. Für Schwefelfarbstoffe (*Kalle*, *D. R. P.* 194 094, 275 449). Als Zwischenprodukt für *K*-Säure (s. d.). Ein kompliziertes Harnstoffderivat dieser Säure ist im Handel als Germanin (Bd. V, 694), es wirkt trypanocid.

2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfosäure. Saures *Na*-Salz, Nadeln leicht löslich in Wasser. Verdünnte Lösungen fluorescieren blau. Die Diazoverbindung ist amorph, leicht löslich, aussalzbar. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure. In *konz.* Schwefelsäure bei höherer Temperatur tritt Umlagerung in 2-Naphthylamin-3,5,7-trisulfosäure ein. Die Alkalischmelze gibt 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 80878, 90849). Darstellung s. 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure. Aus 2-Naphthylamin-1-sulfosäure durch Sulfurierung *Kalle*, *D. R. P.* 233 105. Verwendung als Zwischenprodukt für 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure und 2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure (s. d.).

2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure. *K*-Salz + $1^1/_2 H_2O$, glänzende, weiße Nadeln, Löslichkeit 1 : 40/20°, 1 : 13/100°. Verdünnte Lösungen fluorescieren intensiv himmelblau. Die Diazoverbindung, hellgelbe Nadeln, ist leicht löslich, aussalzbar. Die Alkalischmelze gibt bei 220° 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, bei 280° Aminodioxynaphthalinmonosulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 53023).

HO_3S, HO_3S—, —NH_2, —SO_3H

Darstellung. Aus 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure mit Ammoniak bei 250° oder aus 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure durch Sulfurierung mit Oleum (40%ig) bei 130° (als Zwischenprodukt bildet sich 2-Naphthylaminsulfaminsäure-6,8-disulfosäure, DRESSEL und KOTHE, *B.* 27, 2151). Die Säure bildet sich auch aus der 1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfosäure mit Ammoniak unter Druck (*Kalle, D. R. P.* 176 621).

Verwendung zur Darstellung der 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure.

1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure, farblose rhombische Blättchen, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier bräunlichgelb mit grünem Rand, mit Salzsäure dunkelgelb. Eisenchlorid erzeugt sofort eine tiefsmaragdgrüne Färbung. Mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung entsteht eine gelbe Naphthphenanthrazinsulfosäure, violett löslich in *konz.* Schwefelsäure.

NH_2, —NH_2, SO_3H

Darstellung. Man kuppelt 1-Naphthylamin-5-sulfosäure oder 2-Naphthylamin-5-sulfosäure mit Diazoverbindungen, z. B. diazotiertem o-Chloranilin, und reduziert die Farbstoffe mit Eisen, Zinnchlorür u. s. w. (O. N. WITT, *B.* **21**, 3486; L. GATTERMANN, *B.* **30**, 53; *A.* **393**, 205).

Verwendung. Der mit Eisenchlorid erzeugte grüne Azinfarbstoff ist als Hansagrün G (*I. G.*) im Handel (*M. L. B., D. R. P.* 224 442, vgl. *D. R. P.* 423 319).

1,3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure. Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Mit Natriumnitrit entsteht eine gelbe Diazoverbindung.

NH_2, HO_3S—, —NH_2

Darstellung durch Erhitzen von 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure oder 1-Naphthol-3,6-disulfosäure mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge auf 170° (*Kalle, D. R. P.* 89061, 94075; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1462). Verwendung als Kupplungskomponente für Benzidinfarbstoffe.

1,3-Naphthylendiamin-8-sulfosäure. Die Säure wird dargestellt aus 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge bei 180° (*Kalle, D. R. P.* 89061). Für Azofarbstoffe vorgeschlagen, nicht wichtig. Technische Bedeutung hat das Diphenylderivat.

1,3-Diphenylnaphthylendiamin-8-sulfosäure. Grünlichgelbes amorphes Pulver, unbeständig. *Na*-Salz, gelbliche Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich, beständig. Darstellung. 100 Tl. 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure werden mit 300 Tl. Anilin, 100 Tl. Anilinchlorhydrat 10h auf 150° erhitzt. Man trennt durch alkalische Wasserdampfdestillation (*Bayer, D. R. P.* 75296). Verwendung. Für die wichtigen Azinfarbstoffe Wollechtblau GL, BL, s. Bd. **II**, 296.

HO_3S, $NH \cdot C_6H_5$, —$NH \cdot C_6H_5$

1,4-Naphthylendiamin-2-sulfosäure. Farblose Nadeln, färben sich an der Luft rötlich. Die Lösungen der Salze zeigen grüne Fluorescenz. Mit salpetriger Säure läßt sich nur die eine Aminogruppe diazotieren, nach dem Kuppeln auch die andere. Darstellung. Man kuppelt 1-Naphthylamin-2-sulfosäure mit diazotiertem o-Chloranilin und spaltet den Azofarbstoff (P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ztrlbl.* **1899** I, 287; L. GATTERMANN, *A.* **393**, 210; *D. R. P.* 102 160). Verwendung für Baumwoll- und Halbwollschwarz.

NH_2, —SO_3H, NH_2

1,4-Naphthylendiamin-6(7)-sulfosäure. Schwach rötliches Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier grünlichgelb mit violettem Rand, mit Salzsäure farblos mit rotem Rand. Ferrichlorid erzeugt momentan eine schmutziggrüne Färbung, die sofort in Braunrot übergeht. Die Säure ist als solche nicht wichtig, wohl aber ihr 1-*N*-Acetylderivat. Dieses ist in Wasser schwer löslich; seine Diazoverbindung ist gelb, schwer löslich.

NH_2, HO_3S—, NH_2

Darstellung. 1-Naphthylamin-6-sulfosäure wird in wässeriger Lösung mit Essigsäureanhydrid acetyliert und in *konz.* Schwefelsäure nitriert. Die Nitrosäure wird mit Eisen reduziert, kann aber auch verseift und als solche verwendet werden (*Cassella, D. R. P.* 74177). Über direkte Nitrierung der 1,6- bzw. 1,7-CLEVE-Säure s. *Cassella, D. R. P.* 73502, über Sulfurierung von p-Aminoacetnaphthalid mit Oleum s. DAHL, *D. R. P.* 66354, über Acetylierung und Formylierung der 1,4-Naphthylendiaminsulfosäure *Cassella, D. R. P.* 116 922, *Bayer, D. R. P.* 109 609, GAESS, *D. R. P.* 138 030, über Darstellung durch Reduktion von Azofarbstoffen LEWINSTEIN, *A. P.* 700 574.

Verwendung für direkte Baumwollfarbstoffe, z. B. Diaminogenfarbstoffe.

1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure. Die freie Säure ist basisch, fast unlöslich in Wasser; ihr Sulfat und Chlorhydrat sind löslich und lassen sich gut krystallisieren. *Na*-Salz, leicht löslich, aussalzbar. Mit salpetriger Säure entsteht ein Azimid. Die Säure kuppelt zweimal mit Diazoverbindungen. In der Alkalischmelze entsteht 1-Amino-8-naphthol-5-sulfosäure; die gleiche Säure bildet sich beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (*Cassella, D. R. P.* 70019, 73607) oder beim Erhitzen mit Bisulfit (*Bayer, D. R. P.* 109 102; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **111**, 313). 30%ige Schwefelsäure bei 140° gibt 1,8-Aminonaphthol (*Cassella, D. R. P.* 73381), Kalkmilch unter Druck bei 220° 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 75962). Durch Sulfurierung entsteht 1,8-Diaminonaphthalindisulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 72584).

(NH_2 NH_2 / SO_3H)

Darstellung. *a)* Man nitriert 1-Nitronaphthalin-5-sulfosäure (s. d.) in *konz.* Schwefelsäure und reduziert die Dinitrosäure mit Eisen (*Cassella, D. R. P.* 70019). *b)* Durch Backen des sauren 1,8-Naphthylendiaminsulfats bei 135° im Vakuum (*Bayer, D. R. P.* 216 075). *c)* Sulfurierung von 1,8-Naphthylendiamin mit 2%igem Oleum bei 95° (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **111**, 332).

Verwendung für sich oder als Azimid, Acetonkondensationsprodukt für Azofarbstoffe (vgl. *D. R. P.* 77425, 121 228, 139 908). Als Zwischenprodukt für 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure.

Über 1,8-Naphthylendiamin-3-sulfosäure, dargestellt durch Dinitrieren der β-Naphthalinsulfosäure, vgl. *Cassella, D. R. P.* 67017, 70780; ECKSTEIN, *B.* 35, 3403; *I. G., D. R. P.* 442 610.

1,5-Naphthylendiamin-3,7-disulfosäure. Farblose, mikroskopische Blätter, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. *Na*-Salz ohne H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1:21/20°. *Ba*-Salz schwer löslich. Eisenchlorid erzeugt eine schmutziggrüne Färbung, die beim Kochen in Braunrot übergeht. Die Tetrazoverbindung ist gelb, mikrokrystallinisch, sehr schwer löslich. Die Säure kuppelt leicht zweimal mit Diazoverbindungen. In der Alkalischmelze bei 220° entsteht 1,5-Diamino-3-naphthol-7-sulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 91000).

(NH_2 / HO_3S — SO_3H / NH_2)

Darstellung. Man nitriert 2,6-Naphthalindisulfosäure bzw. 1-Nitronaphthalin-3,7-disulfosäure zur 1,5-Dinitronaphthalin-3,7-disulfosäure, kalkt, sodet und reduziert mit Eisen. Wird das technische Sulfurierungsgemisch (2,6 + 2,7) direkt dinitriert, so trennt man entweder die Dinitrosäuren (die 1,8,3,6 ist schwer löslich) oder die Diaminosäuren (die 1,5,3,7 ist schwer löslich) (*Cassella, D. R. P.* 61174). Über katalytische Reduktion vgl. *Giorn. Chim. ind. appl.* 7, 406.

Verwendung für Baumwollfarbstoffe, z. B. Diamingoldgelb, Diamincatechin, Nitrazolbraun B, G u. s. w., und für gelbe bis braune Schwefelfarbstoffe.

1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure. Farblose Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser. Saures *K*-Salz + 3 H_2O, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Saures *Ba*-Salz + + 6 H_2O, schwer löslich. *Zn*-Salz + 3 H_2O, graue Nadeln, 1:16/20°. Mit salpetriger Säure entsteht das Azimid, kleine rote Nadeln. Die Säure kondensiert sich leicht mit Ketonen, Aldehyden u. s. w. zu Perimidinderivaten. Sie kuppelt mit Diazoverbindungen. Beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 180° entsteht *H*-Säure, ebenso in der Alkalischmelze oder mit Kalkmilch bei 200° (*Cassella, D. R. P.* 67062). Auch das Azimid läßt sich mit 75%iger Schwefelsäure bei 170° in *H*-Säure überführen (*Cassella, D. R. P.* 69963). Durch Hydrolyse mit 5 Tl. Wasser bei 160° oder mit 5%iger Natronlauge bei 200° bildet sich Chromotropsäure (*Cassella, D. R. P.* 75153; *Bayer, D. R. P.* 69190).

(H_2N NH_2 / HO_3S — SO_3H)

Darstellung. Man reduziert die 1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfosäure (s. S. 803) mit gleichen Teilen Eisen innerhalb 3h, macht alkalisch, filtriert und säuert aus (*Cassella*). Über Nitrierung von 2,7-Naphthalindisulfosäurechlorid s. ALÉN, *B.* **17**, Ref. 435.

Verwendung. Das Azimid oder das Acetonkondensationsprodukt für Azofarbstoffe. *H*-Säure wurde bis vor einigen Jahren von einigen Fabriken über die 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure dargestellt.

Oxynaphthalinsulfosäuren (Naphtholsulfosäuren).

Gleich den Naphthylaminsulfosäuren gehören die Naphtholsulfosäuren zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien der Farbstoffindustrie. Sie werden dargestellt nach vier prinzipiell verschiedenen Methoden: *a)* Sulfurierung der Naphthole bzw. Naphtholsulfosäuren; *b)* aus Naphthylaminsulfosäuren; *c)* Alkalischmelze der Naphthalinpolysulfosäuren; *d)* Umlagerung oder Abspaltung von Sulfogruppen in Naphtholsulfosäuren.

a) Sulfurierung. α-Naphthol gibt mit 1—2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 50° 1-Naphthol-2- und -4-sulfosäure, bei längerer Einwirkung 1-Naphthol-2,4-disulfosäure, mit Oleum 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure (F. BENDER, *B.* **22**, 993; M. CONRAD, *A.* **273**, 102). Mercurosulfat erhöht die Ausbeute an 1-Naphthol-2-sulfosäure (K. HOLDERMANN, *B.* **39**, 1255).

Aus β-Naphthol entstehen je nach den Sulfurierungsbedingungen die verschiedensten Sulfosäuren. Mit *konz.* Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, besser mit Chlorsulfonsäure im indifferenten Lösungsmittel, bildet sich 2-Naphthol-1-sulfosäure, mit 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 50° ein Gemisch von 2,6- und 2,8-Naphtholsulfosäure, mit der theoretischen Menge Säure bei 100° vorwiegend SCHÄFFER-Säure; mit 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 110° SCHÄFFER-Säure neben *R*-Säure und etwas *G*-Säure, mit 3 Tl. Schwefelsäuremonohydrat bei 40° *R*- neben *G*-Säure und mit Oleum die 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure. Die Mengenverhältnisse sind abhängig von den Reaktionsbedingungen. Durch Sulfurierung von 1,8-Naphtholsulfosäure erhält man die 1-Naphthol-4,8-disulfosäure, aus der 2,8-Säure die 2,4,8-Säure. Über Sulfurierung von β-Naphthol in Gegenwart von Borsäure s. K. ENGEL, *Journ. Americ. chem. Soc.* **52**, 2835; von 2,7-Naphtholsulfosäure s. DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 1193.

b) Aus Naphthylaminsulfosäuren werden dargestellt die 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,5- und 2,7-Naphtholsulfosäuren, ferner die 1,3,6-, 1,3,8-, 1,4,7-, 1,4,8-, 2,4,8-Naphtholdisulfosäuren und die 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure nach 3 technischen Verfahren: Durch Verkochen der Diazoverbindungen, durch Hydrolyse mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Druck, oder mit Bisulfit nach BUCHERER. Nur selten gibt die Alkalischmelze zu Naphtholsulfosäuren brauchbare Resultate (vgl. H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 318).

c) Die Alkalischmelze von Naphthalinpolysulfosäuren wird ausgeführt für 2,7-Naphtholsulfosäure, 1,3,6-Naphtholdisulfosäure und für Dioxynaphthalinsulfosäuren.

d) Durch Umlagerung oder Abspaltung einer Sulfogruppe werden erhalten die 1,2-Säure aus der 1,4-Säure (*Bayer, D. R. P.* 237396), die 1,3- und 2,4-Naphtholsulfosäure aus der 1,3,8- und 2,4,8-Naphtholdisulfosäure, die 2,3,7-Säure aus der 2,1,3,7-Säure.

Allgemeines. Die wichtigste Reaktion der Naphtholsulfosäuren ist die Kupplung mit Diazoverbindungen. Sie ist Bd. **II**, 25, näher beschrieben. Mit Natriumbisulfit bilden alle Naphtholsulfosäuren, die in m-Stellung zum *OH* keine Sulfogruppe besitzen, den Schwefligsäureester. Sulfogruppen in o-, p- und peri-Stellung zum α-, bzw. in 4-, 5- und 8-Stellung zum β-Hydroxyl sind reaktionsfähig (P. FRIEDLÄNDER *B.* **26**, 3028), lassen sich darum mehr oder weniger leicht abspalten oder verschmelzen. Alle diese Reaktionen sind analog denen der Naphthylaminsulfosäuren und dort eingehender erläutert. Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure und Fluorsulfonsäure vgl. J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 187; **53**, 83; STEINKOPF, *Journ. prakt. Chem.* [2] **117**, 1. Eine Übersicht über die Naphtholsulfosäuren s. L. PAUL, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 1605.

Analytisches. Alle Naphtholsulfosäuren geben mit Titanoxyd-Salzsäure eine charakteristische blutrote Färbung (O. HAUSER, *B.* **45**, 2480). Zur quantitativen Bestimmung löst man $^1/_{100}$ *Mol.* Naphtholsulfosäure in 50 *cm*³ 10%iger Sodalösung, verdünnt auf 400 *cm*³ und kuppelt mit $^n/_{10}$-Benzoldiazoniumlösung oder p-Diazoacetanilid bei 0°. Durch Tupfen auf Filtrierpapier und Prüfen mit der Diazolösung einerseits und alkalischer *H*-Säurelösung andererseits läßt sich das Ende leicht bestimmen. Zeigt eine Kupplung keinen Auslauf, so salzt man auf Papier aus. Die Anzahl der verbrauchten *cm*³

gibt direkt den Prozentgehalt. Schlecht kuppelnde Naphtholsulfosäuren, wie *G*-Säure, Croceinsäure, titriert man mit m- oder p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung.

OH / *SO_3H*

1-Naphthol-3-sulfosäure. Die Säure ist wenig untersucht. *Zn*-Salz + $8^1/_2 H_2O$, Nadeln. Alle Salze sind leicht löslich. Kuppelt in 2- oder 4-Stellung (L. GATTERMANN, *A*. **393**, 198). Mit Ammoniak unter Druck entsteht 1,3-Naphthylendiamin (*Kalle*, *D. R. P.* 89061). Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Sodalösung einen orangegelben Farbstoff (*Bayer*, *D. R. P.* 179020).

Darstellung durch Verkochen von diazotierter 1-Naphthylamin-3-sulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure (L. GATTERMANN, *B*. **30**, 54) oder aus der 1-Naphthol-3,8-disulfosäure durch Abspaltung der 8-Sulfogruppe mit Natriumamalgam (*Bayer*, *D. R. P.* 255724). Über die Herstellung aus 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure vgl. *BASF*, *D. R. P.* 57910. Verwendung für Azofarbstoffe, z. B. Geranin G u. a. m.

OH / *SO_3H*

1-Naphthol-4-sulfosäure, NEVILE-WINTHER-Säure. Glänzende, durchsichtige Tafeln, leicht löslich in Wasser, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 170° unter Zersetzung. *Na*-Salz, Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Zn*-Salz + $8 H_2O$, Prismen, kann zur Reindarstellung dienen (P. FRIEDLÄNDER, *B*. **30**, 1459). Anilinsalz, Nadeln, Löslichkeit 1:18, 5/15°, *Schmelzp.* 186°. Benzidinsalz 1:435/12°, zersetzt sich bei 310° (O. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T 224). Eisenchlorid färbt ihre Lösungen blau, beim Erwärmen rot, im Überschuß schmutziggrün, dann orange. Mit Brom entsteht die 2-Brom-1-naphthol-4-sulfosäure (G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171), mit Kaliumbichromat α-Naphthochinon. Salpetersäure gibt 2,4-Dinitro-1-naphthol, *Schmelzp.* 132°, salpetrige Säure 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure, gelbe glänzende Krystalle + $3^1/_2 H_2O$ (H. ERDMANN, *A*. **247**, 341; BENDER, *B*. **22**, 996; O. N. WITT, *B*. **24**, 3160).

Darstellung. *a)* 100 Tl. Naphthionat (100%ig), gelöst in 200 Tl. Wasser und 600 Tl. Natriumbisulfitlösung (25% SO_2), werden 24h am Rückfluß gekocht. Man macht mit Natronlauge alkalisch, kocht weiter, solange noch Ammoniak entweicht, und säuert mit Salzsäure an. Die NEVILE-WINTHER-Säure fällt beim Erkalten krystallisiert aus und wird von unveränderter Naphthionsäure durch Umkrystallisieren gereinigt. Ausbeute 80% d. Th. (FIERZ, Farbenchemie III, 110; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 347; *Bayer*, *D. R. P.* 109102; vgl. *Bull. Soc. ind. Mulhouse* **1903**, 326). Nach dem *A. P.* 1580714 erhält man quantitative Ausbeute, wenn man den Schwefligsäureester der 1-Naphthol-4-sulfosäure kochend mit Kalkmilch verseift, vom Calciumsulfit filtriert und aussalzt.

b) 45 Tl. Naphthionat (100%ig) werden in wässeriger Lösung mit 80 Tl. *konz.* Salzsäure und 12,7 Tl. Natriumnitrit (100%ig) diazotiert. Man läßt absitzen, wäscht mit Wasser und stellt auf 450 *Vol.-Tl.* Die Suspension läuft in 750 Tl. kochende 5%ige Schwefelsäure. Man neutralisiert mit 40 Tl. Soda und salzt aus. Ausbeute 80% (NEVILE und WINTHER, *B*. **13**, 1949; H. ERDMANN, *A*. **247**, 341; *D. R. P.* 26012).

Andere Verfahren, z. B. Erhitzen von Naphthionsäure mit 50%iger Natronlauge auf 240° (*Agfa*, *D. R. P.* 46307; H. E. FIERZ, *Helv. chim. Acta* **3**, 324), Sulfurierung von α,α-Dinaphthylcarbonat (F. REVERDIN, *B*. **27**, 3460; *M. L. B.*, *D. R. P.* 80889), Sulfurierung von α-Naphthol mit Schwefelsäure (K. HOLDERMANN, *B*. **39**, 1255), mit Chlorsulfonsäure in Tetrachloräthan (BRITISH DYESTUFFS, *A. P.* 1452481), Sulfurierung des p-Toluolsulfosäure-α-naphthylesters (*E. P.* 328220), Alkalischmelze der 1-Chlornaphthalin-4-sulfosäure (OEHLER, *D. R. P.* 77446) werden wohl kaum technisch ausgeführt. Quantitative Bestimmung mit Kaliumbromat s. W. VAUBEL, *Chem.-Ztg.* **17**, 1265; *Ztschr. analyt. Chem.* **33**, 92.

Verwendung als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Azorubin A, G, L, S, Ponceau 4R, Tuchrot B, Walkscharlach B, Thiazinrot R, Heliopurpurin GL, Azochromblau R, Benzoazurin G, R, 3R, Diaminblau 3R, BX, Direktblau B, R, Dianilbordeaux B, G, Dianilviolett, Direktechtscharlachmarken u. a. m.; als Zwischenprodukt für 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure bzw. 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure. Formaldehydkondensationsprodukte sind als Gerbstoffe vorgeschlagen (*BASF*, *D. R. P.* 303640, 305795, 409984).

OH / *SO_3H*

1-Naphthol-5-sulfosäure. Zerfließliche, undeutliche Krystalle, zwischen 110 und 120° schmelzend. *Na*-Salz, Nadeln. *Zn*-Salz + $8^1/_2 H_2O$, Nadeln. Die Salze sind leicht löslich. Säureanilid *Schmelzp.* 201°. Eisenchlorid färbt die Lösungen momentan blaugrün, dann rotviolett; beim Kochen farblos. Gibt eine Bisulfitverbindung. (N. WOROSHZOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1669.) In der Alkalischmelze bei 230° entsteht 1,5-Dioxynaphthalin (EWER & PICK, *D. R. P.* 41934; P. T. CLEVE, *Bull. Soc. chim. France* [2] **24**, 513), mit Natriumamid in Naphthalin bei 240° 1,5-Aminonaphthol (F. SACHS, *B*. **39**, 3018). Läßt sich nitrosieren zur 2-Nitroso-1-naphthol-5-sulfosäure,

lange, gelbe Nadeln (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1460), und sulfurieren zur 1-Naphthol-2,5-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 68344).

Darstellung aus 1-Naphthylamin-5-sulfosäure nach BUCHERER oder durch Verkochen ihrer Diazoverbindung, wie bei 1,4-Säure beschrieben.

Aus 1,5-Naphthalindisulfosäure durch Alkalischmelze bei 180° (EWER & PICK, *D. R. P.* 41934). Vgl. die Darstellung aus 1-Chlornaphthalin-5-sulfosäure mit 8%iger Natronlauge bei 240° (OEHLER, *D. R. P.* 77446).

Verwendung als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Echtrot VR, Amaranth VR, Walkscharlach 6B, Heliobordeaux, Azochromblau B, A, T, Diamantschwarz F, Baumwollblau 3G, Naphthogenblau G, Benzoazurin 3G u. a. m.; als Zwischenprodukt für 1,5-Dioxynaphthalin.

HO_3S OH

1-Naphthol-8-sulfosäure. Krystallisiert mit 1 H_2O, sehr leicht löslich in Wasser, *Schmelzp.* 106°. *Na*-Salz + $1^1/_2$ H_2O, Nadeln, leicht löslich, *K*-Salz, Blättchen. Eisenchlorid gibt eine dunkelgrüne Färbung, die schnell durch Gelb in Rot übergeht. In der Alkalischmelze entsteht 1,8-Dioxynaphthalin, mit Natriumamid in Naphthalin bei 230° 1,8-Aminonaphthol (F. SACHS, *B.* **39**, 3018). Durch Sulfurierung bildet sich 1-Naphthol-4,8-disulfosäure, durch Bromierung 2,4-Dibrom-1-naphthol-8-sulfosäure (G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171). Über die Bisulfitverbindung vgl. N. WOROSHZOW, *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.* **47**, 1669).

Das innere Anhydrid der Säure, das Naphthsulton, krystallisiert aus Benzol in Prismen vom *Schmelzp.* 154°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. Läßt sich chlorieren und bromieren zu 4-Chlornaphthsulton, *Schmelzp.* 178°, bzw. 4-Bromnaphthsulton, *Schmelzp.* 199° (J. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171; *Ciba*, *D. R. P.* 430551; *Kalle*, *D. R. P.* 343147; *I. G.*, *D. R. P.* 433527). Mit starken Alkalien gibt das Sulton die Oxysäure, mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das 1-Naphthol-8-sulfamid, *Schmelzp.* 220° (Zersetzung) (*Ciba*, *D. R. P.* 407003, 430624).

Darstellung. Man diazotiert 1-Naphthylamin-8-sulfosäure und erwärmt die Suspension des Diazokörpers. Schon bei 30° beginnt lebhafte Stickstoffentwicklung, bei 80° hat sich das unlösliche Naphthsulton quantitativ gebildet (analytische Bestimmungsmethode). Durch Erhitzen des Sultons mit verdünnter Natronlauge erhält man die Naphtholsulfosäure, durch längeres Rühren mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das 1-Naphthol-8-sulfamid (G. SCHULTZ, *B.* **20**, 3162; H. ERDMANN, *A.* **247**, 344; *Schöllkopf*, *D. R. P.* 40571; *Ciba*, *D. R. P.* 407003, 430624).

Die 1,8-Naphtholsulfosäure läßt sich auch gewinnen aus der entsprechenden Naphthylaminsulfosäure durch Hydrolyse mit Wasser unter Druck bei 200° (*M. L. B.*, *D. R. P.* 74644) oder nach BUCHERER mit Bisulfit und nachträglichem Alkalisieren (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 347).

Verwendung. Sowohl die Oxysäure wie das Oxysulfamid für Neolanfarbstoffe (s. d.) (*Ciba*, *D. R. P.* 411384). Als Zwischenprodukt für 1,8-Dioxynaphthalin.

SO_3H $-OH$

2-Naphthol-1-sulfosäure. *Na*-Salz + 1 H_2O, Blättchen, leicht löslich in 80%igem Alkohol, sehr leicht in Wasser, aussalzbar. *K*-Salz, Schuppen; *Ba*-Salz, Blättchen, leicht löslich. Dinatriumsalz + 2 H_2O, Blättchen aus Sprit. Eisenchlorid färbt intensiv indigoblau. Mit 5 Tl. Ammoniak bei 220° entsteht 2-Naphthylamin-1-sulfosäure, ebenso mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 130° (G. TOBIAS, *D. R. P.* 74688; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 357; *B.* **62**, 57). Die Bromierung gibt 1-Brom-2-naphthol, *Schmelzp.* 84° (H. E. ARMSTRONG, *B.* **15**, 202; K. DZIEWOŃSKI, *Chem. Ztrlbl* **1928**, II, 45). In *konz.* Schwefelsäure tritt Umlagerung ein zu 2,6- und 2,8-Naphtholsulfosäure, bei erhöhter Temperatur Sulfurierung zur 2,6,8-Naphtholdisulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 26673; *M. L. B.*, *D. R. P.* 36491; R. SCHULZ, *D. R. P.* 33857; G. TOBIAS, *D. R. P.* 74688). Kochen mit verdünnter Mineralsäure spaltet die Sulfogruppe ab. Über Einwirkung von Chlorsulfonsäure vgl. J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 187, über Diazosulfonate F. ROWE, *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 2556.

Darstellung durch: *a)* Sulfurierung von β-Naphthol in Tetrachloräthan oder Nitrobenzol mit Chlorsulfonsäure oder Oleum (*Du Pont*, *A. P.* 1662396, 1716082); *b)* Sulfurierung von β-Naphthol mit 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure während 10′ bei 40° (TOBIAS, *D. R. P.* 74688; R. NIETZKI, *B.* **15**, 305; A. WYNNE, *Chem. News* **73**, 54).

Verwendung. Als Naphtholersatz für Entwicklungsfarbstoffe (*BASF, D. R. P.* 204 702); die mit Diazoverbindungen entstehenden Diazooxykörper (Diazoäther) im Druck (H. TH. BUCHERER, *D. R. P.* 466 033). Als Zwischenprodukt für 2-Naphthylamin-1-sulfosäure.

2-Naphthol-4-sulfosäure, fluoresciert in Lösung rotviolett. Darstellung aus 2-Naphthol-4,8-disulfosäure durch Abspaltung der 8-Sulfogruppe mit nascierendem Wasserstoff (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3028; *Bayer, D. R. P.* 255 724; *Kalle, D. R. P.* 233 934) oder aus den Diazoverbindungen der 2-Naphthylamin-4-sulfosäure durch Verkochen, der 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure durch reduzierende Verkochung mit Alkohol (*Journ. Soc. chem. Ind.* **42**, T. 97).

2-Naphthol-5-sulfosäure, fluoresciert in Lösung grünblau. Darstellung aus 2-Naphthylamin-5-sulfosäure durch Verkochen der Diazoverbindung oder nach BUCHERER (J. CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* [2] **39**, 315; DAHL, *D. R. P.* 29084). Beide Säuren finden nur beschränkte Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe.

2-Naphthol-6-sulfosäure, SCHÄFFER-Säure. Kleine farblose Blättchen, *Schmelzp.* 125°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Na*-Salz + 2 H_2O, Blättchen, Löslichkeit 1 : 58/14°, 1 : 33/80°. *K*-Salz + 1 H_2O, Platten, 1 : 50/15°. *Ca*-Salz + 5 H_2O, 1 : 30/18°. *Ba*-Salz + 6 H_2O, Prismen. Die Lösungen der Salze fluorescieren schwach blau. Eisenchlorid färbt grünblau, beim Kochen erst grün, dann farblos. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 220° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit auf 140° entsteht 2-Naphthylamin-6-sulfosäure (BRÖNNER, *D. R. P.* 22547; L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378; *B.* **16**, 1932; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 357), mit 1½ *Mol.* Ammonsulfit allein bei 100° 2,2'-Dinaphthylamin-6,6'-disulfosäure (*Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 437). Die Arylierung, z. B. mit Anilin und Anilinchlorhydrat bei 180° oder besser mit Anilin und Natriumbisulfit bei 100°, gibt *N*-Phenyl-2-naphthylamin-6-sulfosäure (*Agfa, D. R. P.* 38424; *BASF, D. R. P.* 121 683; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **71**, 436). In der Alkalischmelze bildet sich 2,6-Dioxynaphthalin, mit Natriumamid bei 160° 2-Naphthol, bei 240° 5-Amino-2-naphthol (F. SACHS, *D. R. P.* 173 522; *B.* **39**, 3016). Mit salpetriger Säure erhält man 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure, orange Krystalle, leicht löslich (ihre Eisenkomplexverbindung ist das Naphtholgrün *B*), mit Brom die 1-Brom-2-naphthol-6-sulfosäure (MELDOLA, *Journ. chem. Soc. London* **39**, 41, 136). Durch Alkylierung mit Halogenalkylen entsteht die 2-Alkyloxynaphthalin-6-sulfosäure. *K*-Salz der äthylierten Säure + 1 H_2O, Nadeln, schwer löslich (HEERMANN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **49**, 132).

Die technische Darstellung erfolgt ausschließlich durch Sulfurierung von β-Naphthol. Sie läßt sich verschieden ausführen, je nach den Reaktionsbedingungen entsteht im wesentlichen nur SCHÄFFER-Säure, SCHÄFFER-Säure neben Croceinsäure oder SCHÄFFER-Säure neben R- und G-Säure.

a) 100 Tl. β-Naphthol werden mit 60 Tl. Monohydrat bei 100° sulfuriert, bis eine Probe sich in kaltem Wasser und verdünnter Sodalösung klar löst. Man gießt in Wasser, versetzt mit 38 Tl. Soda, filtriert und salzt aus (A. GREEN, *Journ. chem. Soc. London* **55**, 37; *B.* **22**, 724; BEYER und KEGEL, *D. R. P.* 32964; L. SCHÄFFER, *A.* **152**, 296; R. ARMSTRONG, *B.* **15**, 201).

b) 144 Tl. β-Naphthol werden in 250 Tl. Monohydrat eingetragen und 3h bei 105° sulfuriert. Die Sulfurierungsmasse gibt man in Wasser, kalkt, setzt mit Natriumsulfat in die Natriumsalze um, filtriert, verdampft im Vakuum auf 500 *Vol.-Tl.* und salzt mit 18%, d. h. 90 Tl. Kochsalz, aus. Nach 24h ist die SCHÄFFER-Säure als Natriumsalz völlig ausgefallen; sie wird filtriert. Ausbeute 160 Tl. (100%). Aus der Mutterlauge fällt man mit verdünnter Schwefelsaure die R-Säure als saures Natriumsalz. 80 Tl. (100%). Sie kann auch direkt für Kupplungen verwendet werden (FIERZ, Farbenchemie, III, 40). Trennung über die *Ca*-Salze s. *Du Pont, A. P.* 1 494 096; über die Arylaminsalze R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T 25. Ein technisches Verfahren ist beschrieben von K. WEND, *Ztschr. Farbenind.* **20**, 272

Andere Darstellungsmethoden, wie z. B. Sulfurierung von β,β-Dinaphthyläther (BROENNER, *D. R. P.* 26938), von β-Naphthol in Tetrachloräthan mit Chlorsulfonsäure (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 187), Alkalischmelze der 2,6-Naphthalindisulfosäure (EBERT und MERZ, *B.* **9**, 610; H. E. ARMSTRONG, *Journ. chem. Soc. London* **39**, 136; *Cassella, D. R. P.* 45221), Umsetzung von 2-Naphthylamin-6-sulfosäure mit Sulfit (*BASF, D. R. P.* 134 401), haben kein Interesse.

Analytisches. Qualitativ lassen sich kleine Mengen SCHÄFFER-Säure leicht nachweisen mit überschüssiger salpetriger Säure; es bildet sich an der Oberfläche eine intensiv eosinrote Färbung. Die quantitative Bestimmung erfolgt mit Kaliumbromid + Kaliumbromat (W. VAUBEL, *Chem.-Ztg.* **17**, 1265), besser durch Kupplung mit $n/_{10}$-Diazoniumlösungen. Über die jodometrische und Formaldehydmethode vgl. FIERZ, Farbenindustrie, III, 252; s. auch W. GARNER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1190. Zur Bestimmung der SCHÄFFER-Säure neben R-Säure ermittelt man vorerst den Gesamtgehalt an kuppelnder

Substanz; darauf fällt man in einer weiteren Probe aus *konz.* Lösung die R-Säure mit dem 20fachen *Vol.* Alkohol (96%ig), filtriert und titriert diese sowohl wie die gelöste SCHÄFFER-Säure (FIERZ, l. c.).

Verwendung als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Brillantorange GN, ON, R, Tuchrot G, Echtrot B, L, E, BT, Walkrot G, Supraminrot G, Thiazinrot G, GN, Nerol A, B, Säurealizarinschwarz S, Echtscharlach B, Diaminogenblau BB, Naphthogenblau 6B, Diazoindigblau BR, 4GL u. a. m.; für Naphtholgrün B. Als Zwischenprodukt für 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure, bzw. 1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure, 1-Amino-2-naphthol-4,6-disulfosäure, 1-Amino-2-äthoxy(methoxy)naphthalin-6-sulfosäure. Die Formaldehydkondensationsprodukte sind synthetische Gerbstoffe (*BASF, D. R. P.* 305 795, 305 855, 409 984; vgl. *D. R. P.* 303 640, 306 132).

2-Naphthol-7-sulfosäure, F-Säure. Wasserhaltige Nadeln aus Salzsäure, leicht löslich in Wasser und Alkohol, *Schmelzp.* 89°. *Na*-Salz + $2^1/_2\, H_2O$, große Blätter, Löslichkeit 1 : 12,5/15°, aussalzbar. *K-Salz* + $1\, H_2O$, Rauten, leicht löslich. *Ba*-Salz, Prismen, schwer löslich. Die Lösungen der Salze fluorescieren blau. Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen dunkelblau. Gibt eine Nitrosoverbindung (*Na*-Salz + $2\, H_2O$, goldglänzende Nadeln). Durch Sulfurierung entstehen, je nach den Bedingungen, 2,3,7- und 2,1,7-Naphtholdisulfosäure, 2,1,3,7-Naphtholtrisulfosäure, 2,1,3,6,7-Naphtholtetrasulfosäure (DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 1206.) Mit Ammoniak bei 240°, in Gegenwart von Ammonsulfit bei 100°, bildet sich 2-Naphthylamin-7-sulfosäure (*B.* **20**, 1431, 2907; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 357). Die Alkalischmelze gibt 2,7-Dioxynaphthalin (G. SCHULTZ, *B.* **20**, 3161), Natriumamid in Naphthalin 2,7-Aminonaphthol (F. SACHS, *D. R. P.* 173 522; *B.* **39**, 3017). Verdünnte Mineralsäuren bei 200° spalten die Sulfogruppe ab.

HO_3S–[Naphthalinring]–OH

Darstellung. 100 Tl. 2,7-Naphthalindisulfosäure, *Na*-Salz, werden mit 400 Tl. Natronlauge (50%ig) bei 240° verschmolzen, bis eine Probe Spuren von Dioxynaphthalin an Äther abgibt. Man löst in 1000 Tl. Wasser, säuert an, kocht, bis kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, und läßt erkalten. Die 2,7-Naphtholsulfosäure krystallisiert aus (*Cassella, D. R. P.* 42112; A. WEINBERG, *B.* **20**, 2907; vgl *Cassella, D. R. P.* 45221).

Über ihre Bildung bei der Sulfurierung von β-Naphthol vgl. A. GREEN, *B.* **22**, 724, aus der entsprechenden Naphthylaminsulfosäure s. *Bayer, B.* **20**, 1431.

Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe, z. B. Diaminogenblau B u. a. m., und als Zwischenprodukt zur Darstellung von 2-Naphthylamin-7-sulfosäure, 2-Naphthol-3,7-disulfosäure, 2,7-Dioxynaphthalin und 2,7-Aminonaphthol.

2-Naphthol-8-sulfosäure, Croceinsäure, *Na*-Salz, glänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Dinatriumsalz, Nadeln, sehr leicht löslich. *Zn*-Salz + $5\, H_2O$, Nadeln. Lagert sich in *konz.* Schwefelsäure oberhalb 60° in 2-Naphthol-6-sulfosäure um. Die Säure kuppelt ziemlich schwer. In der Alkalischmelze entsteht 1,7-Dioxynaphthalin (A. EMMERT, *A.* **241**, 371), mit Natriumamid bei 230° 1,7-Aminonaphthol (F. SACHS, *B.* **39**, 3017), mit Ammoniak bei 240° oder mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 140° 2,8-Naphthylaminsulfosäure (L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378; W. PFITZINGER, *B.* **22**, 397; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 358), mit Anilin und Natriumbisulfit N-Phenyl-2-naphthylamin-8-sulfosäure (H. TH. BUCHERER, *Chem. Ztrlbl.* **1904**, I, 1012). Läßt sich leicht bromieren zur 1-Brom-2-naphthol-8-sulfosäure (*Na*-Salz + $3\, H_2O$, Blättchen) (SMITH, *Journ. chem. Soc. London* **89**, 1511) und leicht dinitrieren (*Bayer, D. R. P.* 18027; R. NIETZKI, *B.* **22**, 455). Mit Sublimat entsteht ein Doppelsalz, $HgCl \cdot C_{10}H_6OSO_3Na$ (*Agfa, D. R. P.* 143 726).

HO_3S (8-Stellung), OH (2-Stellung) am Naphthalinring

Darstellung. 1 Tl. β-Naphthol trägt man in 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure; die Masse erwärmt sich auf 50°. Nach 10–15′ ist die Sulfurierung beendet, es haben sich etwa 40% Croceinsäure und 60% SCHÄFFER-Säure gebildet. Man gießt in Wasser, neutralisiert mit Soda und salzt aus. 4/5 der SCHÄFFER-Säure fallen aus, der Rest wird im Filtrat durch Kuppeln mit Benzoldiazoniumlösung von der nichtkuppelnden Croceinsäure getrennt. Die Lösung der nun reinen Croceinsäure wird direkt auf Farbstoffe verarbeitet oder durch Eindampfen und Aussalzen gewonnen. Technische Croceinsäure ist infolge dieser Trennungsmethode meist rot gefärbt (*Bayer, D. R. P.* 26231, 26673, 30077;

vgl. *D. R. P.* 18027 (Sprittrennung); R. SCHULZ, *D. R. P.* 33857; H. E. ARMSTRONG, *B.* **15**, 202; *D. P. a.* B. 13709; *Friedländer* **3**, 440). Eine Trennung über Arylaminsalze beschreibt F. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T 25.

Die Darstellung aus 2-Naphthylamin-8-sulfosäure durch Verkochen der Diazoverbindung (*BASF, D. R. P.* 20760) oder durch Kochen mit Natriumbisulfit und Verseifen (*BASF, D. R. P.* 134 401) wird wohl kaum ausgeführt.

Verwendung für Azofarbstoffe vom Typus des Croceinscharlachs u. a. m.

1-Naphthol-3,6-disulfosäure, Säure von GÜRKE und RUDOLF. Leicht löslich in Wasser. *Na*-Salz, leicht löslich, aussalzbar. *K*-Salz $+ 3 H_2O$, Nadeln, mäßig löslich. Die alkalischen Lösungen fluoreszieren schwach grün. Eisenchlorid färbt blau, beim Kochen grün. Mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Natronlauge unter Druck entsteht 2-Amino-4-naphthol-7-sulfosäure und 1,3-Naphthylendiamin-6-sulfosäure (*Kalle, D. R. P.* 94079, 89061), mit Anilin und Anilinchlorhydrat 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 76414, 77866).

OH
HO_3S— —SO_3H

Darstellung. 3 Methoden werden technisch ausgeführt. *a)* Naphthalintrisulfosäure-1,3,6 (s. d.), bzw. das Trisulfurierungsgemisch wird mit Natronlauge bei 180° verschmolzen. Man löst die Schmelze in Wasser, neutralisiert mit Salzsäure; durch Aussalzen wird die am schwersten lösliche 1,3,6-Naphtholdisulfosäure gefällt (O. GÜRKE und C. RUDOLF, *D. R. P.* 38281).

b) 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure wird diazotiert und der Diazokörper mit verdünnter Schwefelsäure verkocht (L. FREUND, *D. R. P.* 27346).

c) Man hydrolysiert 1-Naphthylamin-3-6-disulfosäure mit 3 Tl. Wasser bei 180° (*Cassella, D. P. a. C.* 4375; *Friedländer* 4, 518; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1462).

Verwendung als Kupplungskomponente für Azofarbstoffe, wie z. B. Azorot A, N, Croccein AZ, Azogrenadin S, Brillantcochenille 2 R, 4 R, Sorbinrot G, BB u. a. m.

8-Chlor-1-naphthol-3,6-disulfosäure. Die Salze sind leicht löslich. Eisenchlorid färbt dunkelgrün. Darstellung aus *H*-Säure nach der SANDMEYERschen Reaktion (*Cassella, D. R. P.* 79055) oder aus 8-Chlor-1-naphthylamin-3,6-disulfosäure durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck (*BASF, D. R. P.* 147 852). Verwendung als Kupplungskomponente für Diaminrosa BD, GD, Diaminbrillantblau G.

Cl OH
HO_3S— —SO_3H

1-Naphthol-3,8-disulfosäure, Naphtholdisulfosäure ε, ANDRESEN-Säure. Die freie Säure krystallisiert in farblosen Nadeln. *Na*-Salz $+ 6 H_2O$, Prismen, Löslichkeit 1:5,5/20°. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze tiefblau. Mit Ammoniak, Salmiak und Natronlauge bei 180° entsteht 1,3-Naphthylendiamin-8-sulfosäure, mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 150° 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-8-sulfosäure. Wasserentziehende Mittel, wie *konz.* Schwefelsäure, Phosphoroxychlorid, geben das innere Anhydrid, die 1,8-Naphthsulton-3-sulfosäure, seidenglänzende Nadeln, *Schmelzp.* 241°. *Na*-Salz $+ 3 H_3O$, Nadeln, Löslichkeit 1:93/20°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Alkalien oder Erdalkalien bilden beim Erwärmen die Naphtholdisulfosäure zurück. Kuppelt nicht. Mit Ammoniak entsteht aus dem Sulton die 1-Naphthol-8-sulfamid-3-sulfosäure, Nadeln, leicht löslich. *Na*-Salz $+ H_2O$, leicht löslich. *Ba*-Salz $+ 5 H_2O$, ziemlich schwer löslich (*BASF, D. R. P.* 53934, 55094; EWER & PICK, *D. R. P.* 52724; A. BERNTHSEN, *B.* **22**, 3330; *Agfa D. R. P.* 45776).

HO_3S OH
—SO_3H

Darstellung. Man verkocht die Diazoverbindung der 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht die Sultonsulfosäure, die leicht mit Alkalien oder Erdalkalien in die Oxysäure übergeht. Oder man erhitzt die sauren Salze der 1,3,8-Naphthylamindisulfosäure mit 5 Tl. Wasser auf 180° und erhält direkt die Oxysäure (*M. L. B., D. R. P.* 71494; *Kalle, D. R. P* 64979).

Verwendung als Kupplungskomponente für Erika BN, 2 GN, Kongoechtblau, Benzoechtblau R, B, u. a. m.

1-Naphthol-4,7-disulfosäure. Die Salze sind leicht löslich. Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen tiefblau, beim Kochen braun. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht 1-Naphthol-7-sulfosäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **26**, 3031).

OH
HO_3S—
SO_3H

Darstellung. Aus 1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure durch Diazotieren und Verkochen (DAHL, *D. R. P.* 41957) oder durch Kochen mit Natriumbisulfit nach BUCHERER (H. Th. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 347). Die Säure wird auch erhalten aus 1-Oxy-2-naphthoe-4,7-disulfosäure durch Entcarboxylie-

rung mit 3%iger Schwefelsäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1460) oder aus 1,8-Dinitronaphthalin mit Bisulfit (*M. L. B.*, *D. R. P.* 215338; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **111**, 332). Verwendung für Azofarbstoffe, z. B. Diaminblauschwarz.

1-Naphthol-4,8-disulfosäure, SCHÖLLKOPFsche Säure, Naphtholdisulfosäure S. *Na*-Salz + 1 H_2O, Blättchen, sehr leicht löslich. Ammoniakalische Lösungen fluorescieren schwach blau. Eisenchlorid färbt tiefblau. In der Alkalischmelze bei 250° entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 67829), mit Salpetersäure 2,4-Dinitro-1-naphthol-8-sulfosäure (das früher gehandelte Brillantgelb, *Schöllkopf, D. R. P.* 40571). Die Chlorierung in Salzsäure mit Chlor liefert 4-Chlor-1,8-naphthsulton, *Schmelzp.* 178° (*I. G., D. R. P.* 433527; *Kalle, D. R. P.* 343147), die Bromierung 4-Brom-1,8-naphthsulton, *Schmelzp.* 199° (G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171). Mit *konz.* Schwefelsäure oder schwachem Oleum bildet sich das innere Anhydrid, die 1,8-Naphthsulton-4-sulfosäure; *Na*-Salz — 3 H_2O, Blättchen, ziemlich schwer löslich. Gibt keine Eisenchloridreaktion. Die Alkalischmelze, Chlorierung (Natriumchlorat + Salzsäure) und Bromierung liefern die gleichen Produkte wie die Oxysäure. Alkalien verseifen das Sulton zur Oxysäure, Ammoniak gibt 1-Naphthol-8-sulfamid-4-sulfosäure, *Na*-Salz — 2 H_2O, leicht löslich (*BASF, D. R. P.* 57856).

HO_3S OH / SO_3H

Darstellung aus 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure durch Diazotieren und Verkochen (*Schöllkopf, D. R. P.* 40571; A. BERNTHSEN, *B.* **23**, 3088) oder durch Kochen mit Natriumbisulfit (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 49, 80; **70**, 347). Aus 1,8-Naphtholsulfosäure oder 1,8-Naphthsulton durch Sulfurierung (*Schöllkopf, D. R. P.* 40571; *BASF, D. R. P.* 57388). In allen Fällen entsteht zunächst das Sulton, das mit Alkalien in die Salze der Naphtholdisulfosäure, mit Ammoniak in die Naphtholsulfamidsulfosäure übergeführt wird.

Verwendung als Kupplungskomponente für Crocein B, 3 B, Brillantgeranin B, 3 B u. a. m., als Zwischenprodukt für 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure.

2-Naphthol-3,6-disulfosäure, R-Säure. Seidenglänzende Nadeln, zerfließlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *Na*-Salz Nädelchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. *Ba*-Salz — 6 H_2O, Nadeln, Löslichkeit 1:12/100°. Disulfosäurechlorid *Schmelzp.* 112° (aus R-Säure mit Chlorsulfonsäure, W. STEINKOPF, *Journ. prakt. Chem.* [2] **117**, 1), Disulfanilid *Schmelzp.* 202° (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 203). Die Lösungen der Salze fluorescieren blau. Mit Ammoniak bei 240° entsteht 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure (L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378, *B.* **22**, 398), in der Alkalischmelze bei 220° 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (*Cassella, D. P. a.*, F. 4153; *Friedländer* **2**, 274; *B.* **27**, 761), bei 300° 2,3-Dioxynaphthalin (*BASF, D. R. P.* 57525). Die Sulfogruppe in 3-Stellung läßt sich abspalten, aber nur schwer, mit Natriumamalgam in saurer Lösung (P. FRIEDLÄNDER. *B.* **26**, 3028). Läßt sich mit Quecksilberchlorid und Alkalicarbonat mercurieren (*Agfa, D. R. P.* 143448).

HO_3S— —OH —SO_3H

Darstellung. Die Sulfurierung von β-Naphthol zu R-Säure führt je nach der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure und der Temperatur der Reaktion zu den verschiedensten Gemischen. Über Darstellung neben SCHÄFFER-Säure s. S. 838.

R-Säure neben G-Säure. Man wählt die Reaktionstemperatur möglichst tief, um mehr von der wertvolleren G-Säure zu erhalten. 144 Tl. β-Naphthol werden bei 25° in 420 Tl. Monohydrat eingetragen und 2–3 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Ist in dieser Zeit noch nicht vollständige Sulfurierung eingetreten, so beschleunigt man diese durch Zugabe von wenig Monohydrat oder Oleum von 10%. Man gibt in Wasser, kalkt, setzt mit Pottasche oder Kaliumsulfat in die Kaliumsalze um, filtriert und dampft auf 400 *Vol.-Tl.* ein. Mit Salzsäure stellt man kongosauer, gibt weitere 100 Tl. 30%ige Salzsäure zu und läßt erkalten. Das saure Kaliumsalz der G-Säure scheidet sich vollständig aus; es wird filtriert, mit 10%iger Chlorkaliumlösung gewaschen und gepreßt. 160 Tl. 100%. Die Mutterlauge enthält die R-Säure. Sie wird mit 120 Tl. Kochsalz ausgesalzen, 145 Tl., oder direkt auf Farbstoffe verarbeitet (FIERZ, Farbenchemie III, 41). Sulfuriert man 12h bei 110° oder 6h bei 130°, so wird das Sulfurierungsgleichgewicht zugunsten der R-Säure verschoben (*M. L. B.*, *D. R. P.* 3229, 33916; P. GRIESS, *B.* **13**, 1956). Die Trennung der beiden Säuren läßt sich auch ausführen über die *Na*-Salze, die R-Säure fällt aus, die G-Säure bleibt in Lösung; über die *Ca*- oder NH_4-Salze (CALCO CHEMICAL CO., *A. P.* 1701259), über p-Toluidin- oder α-Naphthylaminsalze (R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **46**, T 25; vgl. ferner *Du Pont, A. P.* 1494096; C. LUTHER MASTERS, *E. P.* 210120).

Die technische G-Säure ist meist mit einigen Prozenten R-Säure verunreinigt. Eine scharfe Trennung ergibt die Kupplung mit Diazobenzol; R-Säure kuppelt rasch, G-Säure nur sehr langsam.

Man salzt den Farbstoff aus und erhält eine Lösung der reinen G-Säure (*M. L. B., D. R. P.* 36491; SMITH, *Journ. chem. Soc. London* 89, 1509).

Quantitative Bestimmung mit Kaliumbromat (W. VAUBEL, *Chem.-Ztg.* **17**, 1265), besser durch titrimetrische Kupplung. R-Säure neben G-Säure bestimmt man, wie folgt: In einer Probe ermittelt man den Gesamtgehalt an kupplungsfähiger Substanz mit $^n/_{10}$-p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, in einer zweiten die rasch kuppelnde R-Säure mit $^n/_{10}$-Diazobenzol. Über die Bestimmung von R-Säure neben SCHÄFFER-Säure s. 2-Naphthol-6-sulfosäure.

Verwendung. Als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Brillantponceau GG, Amaranth G, M, WD, Z, Brillantcrocein 9B, Ponceau G, R, 2R, 3R, 4R, Walkrot B, Tuchrot B, Bordeaux B, Echtbordeaux O, Säureanthracenrot 5B, Pigmentscharlach 3B, Naphtholschwarz R, B, 6B, Carbonschwarz B, 3B, Wollschwarz- und Säureschwarzmarken u. a. m.; als Zwischenprodukt zur Darstellung der 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure und für 2,3-Dioxynaphthalin. Das Aluminiumsalz ist im Handel als Adstringens und Antisepticum (Aluminol) ([*I. G.*], *M. L. B., D R. P.* 74209; s. Bd. **I**, 330).

HO_3S — OH — SO_3H

2-Naphthol-3,7-disulfosäure, Naphtholdisulfosäure F. *Na*-Salz in Wasser leicht löslich, in Alkohol 1:100/20°. *Ba*-Salz + $2^1/_2\,H_2O$, Prismen, Löslichkeit 1:180/100°. Die Lösung der Salze fluoresciert grün. Beim Weitersulfurieren mit Oleum entstehen 2-Naphthol-1,3,7-trisulfosäure und 2-Naphthol-1,3,6,7-tetrasulfosäure (*Bayer, D. P. a.* F. 6991; *Friedländer* **IV**, 540). Gibt mit Ammoniak bei 230° 2-Naphthylamin-3,7-disulfosäure (*Cassella, D. R. P.* 46711), in der Alkalischmelze 2,7-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 56500, 52873, 57166). Läßt sich nitrosieren zur 1-Nitroso-2-naphthol-3,7-disulfosäure (*Geigy, D. R. P.* 171 024).

Darstellung durch Sulfurierung von 2,7-Naphtholsulfosäure mit 2 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 120° (*Cassella, D. R. P.* 44079; A. WEINBERG, *B.* **20**, 2911) oder aus 2-Naphthol-1,3,7-trisulfosäure durch Abspaltung der 1-Sulfogruppe mit 10%iger Salzsäure (*Bayer, D. R. P.* 78569; *B.* **27**, 1193). Verwendung für Azofarbstoffe, z. B. Diaminblauschwarz E u. a. m.

HO_3S — OH — SO_3H

2-Naphthol-4.8-disulfosäure, Naphtholdisulfosäure C. *Na*-Salz Nadeln; *Ba*-Salz Prismen. Die Salze sind leicht löslich mit rein blauer Fluorescenz. Ihre Darstellung erfolgt aus 2-Naphthylamin-4,8-disulfosäure durch Hydrolyse mit Wasser unter Druck oder durch Verkochen ihrer Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure (*Cassella, D. R. P.* 65997). Die Säure hat nur wenig Bedeutung.

HO_3S — OH — HO_3S

2-Naphthol-6,8-disulfosäure, G-Säure. *Na*-Salz, Prismen, leicht löslich in Wasser und 80%igem Alkohol. *Ba*-Salz + 8 H_2O, kleine Prismen, leicht löslich. Disulfochlorid *Schmelzp.* 161°, Disulfanilid *Schmelzp.* 196° (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 203). Eisenchlorid färbt neutrale Lösungen intensiv blau, beim Kochen blaugrün. Ammoniakalische Lösungen fluorescieren stark himmelblau. Ähnelt in ihrem chemischen Verhalten der R-Säure. Gibt mit Ammoniak bei 240°, mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 150° 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (L. LANDSHOFF, *D. R. P.* 27378; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **70**, 358), mit Arylaminen und Natriumbisulfit 2-Arylamino-6,8-disulfosäure (*Journ. prakt. Chem.* [2] **75**, 265). In der Alkalischmelze bei 200° entsteht 1,7-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (*Agfa, D. R. P.* 62964; vgl. *D. P. a.* F. 4153; *Friedländer* **2**, 274), bei 300° 5-Oxy-2-methylbenzoesäure (*Kalle, D. R. P.* 91201). Mit Brom bildet sich eine Tribrom-2-naphtholmonosulfosäure (G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171). Die G-Säure kuppelt viel schwerer als die R-Säure und liefert bedeutend gelbere Farbstoffe. Über Darstellung und Literatur s. R-Säure. Ihre Bildung aus 2 Naphthol-8-sulfosäure durch Sulfurierung s. A. ARMSTRONG, *Chem. News* **61**, 93.

Verwendung für viele orange und gelbe Azofarbstoffe, z. B. Echtlichtorange G, GX, Orange G, Brillantponceau R, 4R, 7R, Krystallponceau 6R, 6G, Polarrot G, Erika GN, Wollechtscharlach G, Baumwollscharlach G, Diaminscharlach B, u. a. m.; für Wollgrün S (Triphenylmethanfarbstoff), als Zwischenprodukt für Amino-G-Säure und 1,7,3-(2,8,6-) Dioxynaphthalinsulfosäure.

1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. *Na*-Salz, Nadeln, leicht löslich, aussalzbar. *Ba*-Salz + 3 H_2O, Prismen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt die Lösungen blau, beim Kochen braun. Trisulfochlorid *Schmelzp.* 172° (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 203). Die Säure kuppelt nicht. Salpetrige Säure liefert unter Abspaltung einer Sulfogruppe 4-Nitroso-1-naphthol-2,7-disulfosäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 1463), Salpetersäure bei 50°, unter Abspaltung zweier Sulfogruppen, 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure, Naphtholgelb S (*BASF*, *D. R. P.* 10785). Durch Bromierung entsteht 2,4-Dibrom-1-naphthol-7-sulfosäure (G. HELLER, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 171).

OH — HO_3S — SO_3H — SO_3H

Darstellung. Man löst 10 *kg* α-Naphthol in 20 *kg* rauchender Schwefelsäure (von 25% SO_3) bei 40—50° und gibt innerhalb 4 h 18 *kg* Oleum (70% SO_3) hinzu. Eine Probe darf nach dem Verdünnen mit Salpetersäure keinen starken Niederschlag von Dinitronaphthol geben; andernfalls sind noch nicht genügend Sulfogruppen in das Molekül eingetreten (*BASF*, *D. R. P.* 10785; vergleiche P. LAUTERBACH, *B.* **14**, 2028 [1881]; F. BENDER, *B.* **22**, 993 [1889]). Kann auch aus 1-Chlornaphthalin-2,4,7-trisulfosäure durch Erhitzen mit 3 Tl. 12%iger Natronlauge auf 150° dargestellt werden (K. OEHLER, *D. R. P.* 77996).

Verwendung. Ist die Grundsubstanz für Naphtholgelb S (s. d.).

1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure. Prismen + 12 H_2O, hygroskopisch. Na_3-Salz + 4 H_2O, Löslichkeit 1 : 3/18°. K_3-Salz + 3 H_2O, 1 : 4/18°. *Ba*-Salz + 6 H_2O, 1 : 16/18°. Ferrichlorid färbt neutrale Lösungen tiefblau, beim Kochen blaugrün. Gibt leicht ein Sulton, das mit Alkalien in die Oxysäure, mit Ammoniak in 1-Naphthol-8-sulfamid-3,6-disulfosäure übergeht (H. KOCH, *D. R. P.* 56058; *M. L. B.*, *D. R. P.* 67563, 69518). Die Alkalischmelze bei 200° liefert Chromotropsäure (*M. L. B.*, *D. R. P.* 67563), bei 300° 1,3,8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 78604). Mit Ammoniak, Salmiak und Natronlauge entsteht 1,3-Naphthylendiamin-6,8-disulfosäure, mit Anilin und Anilinchlorhydrat 1,3-Diphenylnaphthylendiamin-6,8-disulfosäure (*Kalle*, *D. R. P.* 89061; *Bayer*, *D. R. P.* 77866).

HO_3S OH — HO_3S — SO_3H

Darstellung aus 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure durch Verkochen ihrer Diazoverbindung und Spalten des entstandenen Sultons mit Alkalien (H. KOCH, *D. R. P.* 56058) oder aus der Naphthylaminsulfosäure durch Hydrolyse mit 4 Tl. Wasser bei 220° (*M. L. B.*, *D. R. P.* 71495).

Verwendung als Kupplungskomponente für Trisulfonviolett B, Trisulfonblau R, B, u. a. m., als Zwischenprodukt für Chromotropsäure.

2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure. Die Säure und ihre Salze sind wenig erforscht. Die alkalischen Lösungen fluorescieren grün, Eisenchlorid färbt tief violett. Trisulfochlorid, Nadeln, *Schmelzp.* 196°, Trisulfanilid *Schmelzp.* 152—155° (J. POLLAK, *Monatsh. Chem.* **49**, 203; **50**, 123). Natriumamalgam liefert 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 255 724). Mit Ammoniak bei 240° entsteht 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure, in der Alkalischmelze ein Gemisch von 2,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure, 2,3-Dioxy-6,8-disulfosäure und 2,3,8-Trioxynaphthalin-6-sulfosäure (P. FRIEDLÄNDER, *Monatsh. Chem.* **23**, 527).

HO_3S — OH — HO_3S — SO_3H

Darstellung. Man sulfuriert β-Naphthol mit 5 Tl. Oleum 20% bei 150°, bis eine Probe, in Ammoniak gelöst, grüne Fluorescenz zeigt und mit m-Xyloldiazoniumlösung nur sehr langsam zu kuppeln beginnt (*M. L. B.*, *D. R. P.* 22038; J. LEVINSTEIN, *B.* **16**, 462; L. LIMPACH, *B.* **16**, 726).

Verwendung für Azofarbstoffe, wie Ponceau 5 R, 6 R u. s. w., und zur Darstellung von 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure.

1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, Dioxynaphthalinsulfosäure S. Hellgraue Nadeln, in Wasser schwer, in Alkohol sehr schwer löslich. *Na*-Salz wasserfrei, Blättchen, leicht löslich. Na_2-Salz + 2 H_2O, Blätter, basisch. Neutrales *Ba*-Salz, Nadeln, leicht löslich. Basisches *Ba*-Salz + $1\frac{1}{2}$ H_2O, schwer löslich. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blaugrün. Eisenchlorid gibt einen schmutziggrünen Niederschlag, sehr wenig Chlorkalk eine vorübergehende Gelbfärbung. Durch Erhitzen mit verdünnter

HO OH — SO_3H

Schwefelsäure im Autoklaven auf 150⁰ entsteht 1,8-Dioxynaphthalin (*Bayer, D. R. P.* 67829). Über Alkylderivate vgl. *Bayer, D. R. P.* 73741, 78937.

Darstellung: *a)* Aus 1,8-Naphthylendiamin-4-sulfosäure durch Erhitzen mit Kalkmilch auf 230⁰ (*Cassella, D. R. P.* 75962). *b)* Alkalischmelze der 1-Naphthol-4,8-disulfosäure, bzw. der Sultonsulfosäure bei 250⁰ (*Bayer, D. R. P.* 54116, 67829). *c)* Aus 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure mit *konz.* Natronlauge bei 250⁰ (*Bayer, D. R. P.* 71836). *d)* Hydrolyse der 1,8-Aminonaphthol-4-sulfosäure durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder mit Bisulfit und nachträgliche Verseifung des Schwefligsäureesters (*Bayer, D. R. P.* 75055; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 86; **70**, 352). Führt man die gleichen Reaktionen mit den entsprechenden 1,5,8-Derivaten aus, so gelangt man zur identischen Dioxynaphthalinsulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 80667, 77285, 80315, 109 102).

Verwendung als Kupplungskomponente für Azofuchsin, Azowollblaumarken, Brillantazurin 5 G, Diamantgrün B, 3 G, SS, Azosäureviolett 4 R u. a. m.

2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure, Dioxynaphthalinsulfosäure R. *Na*-Salz. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnter Kochsalzlösung, leicht in heißem. Die alkalischen Lösungen fluorescieren rötlichblau. Eisenchlorid färbt neutrale Salzlösungen intensiv violett, beim Ansäuern farblos, Chlorkalk schwach bernsteingelb. In der Alkalischmelze bei 190⁰, ebenso mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 190⁰, entsteht 2,3-Dioxynaphthalin (*BASF, D. R. P.* 57525, P. FRIEDLÄNDER, *B.* **27**, 762, *B.* **39**, 1060).

HO_3S— [Naphthalinring] —OH, —OH

Darstellung durch Verschmelzen von *R*-Salz mit 5 Tl. Alkalien bei 220⁰ (*BASF, D. R. P.* 57525, *D. P. a.* F. 4153; *Friedländer* **2**, 274). Verwendung für chromierbare Azofarbstoffe, als Naphtholgrund für Entwicklungsfarbstoffe (Bd. **III**, 796).

2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure, Dioxynaphthalinsulfosäure G. *Na*-Salz, Nadeln, leicht löslich in Wasser und Kochsalzlösung. Die ammoniakalischen Lösungen fluorescieren schwach rotblau. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die langsam verblaßt, mit Chlorkalk eine intensive Rotfärbung. Mit Ammoniak oder mit ammoniakalischer Ammonsulfitlösung bei 150⁰ entsteht γ-Säure (*Agfa, D. R. P.* 62964; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 89), mit Methylamin und Natriumbisulfit Monomethyl-γ-Säure (*I. G., D. R. P.* 442 310, *E. P.* 288 788).

OH, HO_3S— [Naphthalinring] —OH

Darstellung durch Alkalischmelze von *G*-Salz bei 250⁰ (*M. L. B., D. P. a.* F. 4153; *Friedländer* **2**, 274; *Agfa, D. R. P.* 62964).

Verwendung als Kupplungskomponente für braune Beizenfarbstoffe, s. *Griesheim, D. R. P.* 191 445, als Zwischenprodukt für alkylierte und arylierte γ-Säuren. Früher, als die *J*-Säure (s. d.) noch nicht große Wichtigkeit besaß, in großem Maßstabe zur Darstellung der γ-Säure.

1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure, Chromotropsäure. Na_2-Salz + 2 H_2O, Nadeln, leicht löslich in Wasser. *Ba*-Salz + 3 H_2O, Blättchen. $(NaO)(OH)C_{10}H_4(SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$, Nadeln. Anilinsalz, bräunliche Prismen. Benzidinsalz, braune Prismen, Löslichkeit 1 : 1180/20⁰, *Schmelzp.* 278⁰ (Zersetzung) (R. FORSTER, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, T 157; D. LYNCH, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 964). Ammoniakalische Lösungen der Säure fluorescieren schwach violettblau, die natronalkalischen färben sich auf Filterpapier an der Luft braun. Eisenchlorid gibt eine grasgrüne Färbung, die beim Kochen in Rotbraun übergeht. Mit Hypochlorit in wässeriger Lösung entsteht 2-Chlor-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (*M. L. B., D. R. P.* 153 195), in der Alkalischmelze oberhalb 275⁰ 1,3,8-Trioxynaphthalinsulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 78604). Über Monoalkylchromotropsäure s. *Bayer, D. R. P.* 73741. Oxydationsmittel geben die Juglon-3,6 disulfosäure (*Ztschr. angew. Chem.* **1928**, 27; E. ROSENHAUER, *B.* **62**, 2717). Die Säure kuppelt leicht 2mal mit Diazoverbindungen.

HO OH, HO_3S— [Naphthalinring] —SO_3H

Darstellung aus 1-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure bzw. ihrem Sulton durch Alkalischmelze bei 185⁰ (*M. L. B., D. R. P.* 67563); aus *H*-Säure durch Hydrolyse mit 10%iger Natronlauge bei 270⁰

(*Bayer, D. R. P.* 68721). Andere Verfahren, wie z. B. Alkalischmelze oder Hydrolyse von 1,8-Naphthylendiamin-3,6-disulfosäure mit verdünnten Säuren (*Bayer, D. R. P.* 69190, *Cassel.a, D. R. P.* 75153), Alkalischmelze von 8-Chlor-1-naphthol-3,6-disulfosäure (*BASF, D. R. P.* 147 852), werden wohl kaum mehr technisch ausgeführt.

Verwendung als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, z. B. Azowollblau B, C, SE, Azosäureblau B, Chromazonrotmarken, Chromotrope, Dianilblaumarken und viele andere mehr. Das saure Natriumsalz ist als Chromogen I im Handel. Es gibt, auf der Faser oxydiert, ein echtes Braun. Das Dinatriumsalz ist ein empfindliches Reagens auf Chromate (P. König, *Chem.-Ztg.* **35**, 277).

Oxynaphthalincarbonsulfosäuren.

2-Naphthol-3-carbon-6-sulfosäure, β-Oxynaphthoe-6-sulfosäure.

HO_3S—[Naphthalinring]—OH, —CO_2H

Saures *Na*-Salz, gelbe Nadeln, mäßig löslich, aussalzbar. Die Alkalischmelze bei 280° gibt 2,6-Dioxynaphthalin-3 carbonsäure, die Amidierung bei 280° 2-Amino-3-naphthoesäure-6-sulfosäure. Beim Kochen mit Natriumbisulfit entsteht Schäffer-Säure; mit Ammoniak und Ammonsulfit 2-Naphthylamin-6-sulfosäure, mit Anilin und Natriumbisulfit Phenyl-Brönner-Säure. Die Kondensation mit Arylaminen, mittels Phosphoroxychlorids in Dimethylanilin liefert die Arylide der Säure (*I. G., D. R. P.* 484 664). Chloroform und Natronlauge liefern 2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbonsäure-6-sulfosäure (*Geigy, D. R. P.* 98466).

Darstellung. 2,3-Oxynaphthoesäure wird mit 4 Tl. *konz.* Schwefelsäure bei 100° sulfuriert. Es entsteht ein Gemisch der 6- und 8-Sulfosäure, die leicht über das saure Natriumsalz oder das neutrale Calciumsalz getrennt werden können. Bei niederer Temperatur entsteht mehr 8-Sulfosäure, bei höherer mehr 6-Sulfosäure (*Ciba, D. R. P.* 69357; J. Schmid, *B.* **26**, 1116; H. Th. Bucherer, *Ztschr. Farbenind.* **2**, 193; R. Hirsch, *B.* **26**, 1177; vgl. K. Dziewoński, *Chem. Ztrlbl.* **1928**, II, 45).

Verwendung als Zwischenprodukt zur Darstellung von 6-Sulfo-2,3-oxynaphthoesäurearyliden (*I. G., D. R. P.* 484 664; vgl. *D. R. P.* 397 313, 482 944).

2-Naphthol-6-carbon-3-sulfosäure. *Na*-Salz, Nadeln, leicht löslich in Wasser, aussalzbar. Neutrales *Ca*-Salz schwer löslich. Alkalische Lösungen fluorescieren blau. Die Alkalischmelze gibt 2,3-Dioxynaphthalin. Mit Arylaminen und Phosphoroxychlorid in Dimethylanilin entstehen die Arylide (*I. G., D. R. P.* 484 664).

HO_2C—[Naphthalinring]—OH, —SO_3H

Darstellung. 2-Naphthol-6-carbonsäure, gelöst mit 2 Tl. Monohydrat, wird mit 2 Tl. Oleum (60%ig) bei 50° sulfuriert. Es entsteht die 2-Naphthol-6-carbon-1,3-disulfosäure, durch Kochen der mit Wasser verdünnten Sulfurierungsmasse wird die 1-Sulfogruppe abgespalten (*I. G., D. R. P.* 473 218; *E. P.* 291 905).

Verwendung. Die Säure als solche oder ihre Arylide als Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe.

1-Naphthol-2-carbon-4,7-disulfosäure. Nadeln + 4 H_2O, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Na_2-Salz + 6 H_2O, Tafeln. *Ba*-Salz + 6 H_2O, schwer löslich. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blaugrün. Eisenchlorid färbt saure Lösungen violett, mit Soda braunrot. Beim Kochen mit 3%iger Salzsäure entsteht 1-Naphthol-4,7-disulfosäure, mit 57%iger Schwefelsäure bei 140° 1-Naphthol-2-carbon-7-sulfosäure (P. Friedländer, *B.* **29**, 38, **30**, 1460). Die Alkalischmelze liefert 1,7-Dioxynaphthalin-2-carbon-4-sulfosäure bzw. 1,7-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Ciba, D. R. P.* 81938). Darstellung aus 1-Naphthol-2-carbonsäure mit rauchender Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (P. Seidler, *D. R. P.* 56328; K. König, *B.* **22**, 788). Verwendung für 1,7-Dioxynaphthalin-2-carbon-4-sulfosäure.

OH (oben), HO_3S— (links), —CO_2H (rechts), SO_3H (unten) [Naphthalinring]

2-Naphthol-3-carbon-6,8-disulfosäure, β-Oxynaphthoedisulfosäure. Natriumsalz gelb, krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

SO_3H (oben), HO_3S— (links), —OH, —CO_2H (rechts) [Naphthalinring]

Darstellung. Man erhitzt 2,3-Oxynaphthoesäure mit rauchender Schwefelsäure (24% SO_3) auf 130° (*Ciba, D. R. P.* 67000; J. Schmid, *B.* **26**, 1118). Man kann die Säure auch durch weitere Sulfurierung der 2-Oxynaphthoe-6- (s. d.) oder -8-sulfosäure gewinnen. Verwendung zur Darstellung von Nigrotinsäure.

1,7-Dioxynaphthalin-2-carbon-4-sulfosäure. Kleine Nadeln. *Na*-Salz, Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die schwachsaure Lösung grünlichblau. Fluoresciert in alkalischer Lösung blau. Gibt, mit Natronlauge auf 150° erhitzt, 1,7-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Ciba, D. R. P.* 83965), mit 70%iger Schwefelsäure bei 140° 1,7-Dioxynaphthalin-2-carbonsäure (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **29**, 38). Darstellung aus 1-Naphthol-2-carbon-4,7-disulfosäure mit 4 Tl. Natriumhydroxyd bei 240° (*Ciba, D. R. P.* 84653). Verwendung für Indazurin RM, TS, GM, BB, 5 GM.

1,7-Dioxynaphthalin-6-carbon-3-sulfosäure, Nigrotinsäure. Blaßgelbe Nadeln aus verdünnter Salzsäure, in Wasser sehr leicht löslich. Bräunt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Saures *Na*-Salz, rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Neutrales *Na*-Salz, Nadeln, leicht löslich. Saures *Ba*-Salz + $2\,H_2O$, Nadeln, schwer löslich. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze fluorescieren gelbgrün und geben mit Eisenchlorid eine indigoblaue, mit Chlorkalk eine gelborange Färbung. Beim Kochen mit Natriumsulfit entsteht 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure, mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 150° γ-Säure (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **75**, 287).

Darstellung aus 2-Naphthol-3-carbon-6,8-disulfosäure durch Alkalischmelze bei etwa 220° (*Ciba, D. R. P.* 67000, vgl. *Ciba, D. R. P.* 71202; J. SCHMID, *B.* **26**, 1119). Reinigung des technischen Produkts s. H. TH. BUCHERER.

Verwendung für graue und schwarze Azofarben, ferner für Direktblau R, B, Direktgrün B, R, Direktviolett R, Direktindigblau BN.

Aminooxynaphthalinsulfosäuren (Aminonaphtholsulfosäuren).

Die Aminonaphtholsulfosäuren sind höchst wertvolle Komponenten zur Darstellung von Azofarbstoffen. Durch die gleichzeitige Anwesenheit je einer NH_2- und *OH*-Gruppe sind die verschiedensten Kombinationsmöglichkeiten vorhanden. Sie lassen sich diazotieren und, mit wenigen Ausnahmen, ein-, meist zweimal mit Diazoniumverbindungen kuppeln. Näheres s. Bd. **II**, 27. Die Stellung dieser beiden Gruppen zueinander, z. B. 1,2; 1,8; 2,5, bedingt die färberischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen, d. h. ihre Verwendung als saure, chromierbare oder direkte Farbstoffe.

Zu ihrer Gewinnung dienen 7 Verfahren: *a)* Alkalischmelze von Naphthylamindi- und -trisulfosäuren, *b)* Umsetzung von Nitrosonaphtholen oder deren Sulfosäuren mit Bisulfit. Weniger wichtig sind folgende: *c)* Hydrolyse von Diaminonaphthalinsulfosäuren, *d), e), f)* Reduktion von Nitroso- oder Nitronaphtholsulfosäuren oder von Naphtholsulfosäure-Azofarbstoffen, *g)* Umsetzung von Dioxynaphthalinsulfosäuren mit Ammoniak.

Außer in der Farbstoffindustrie finden die Aminonaphtholsulfosäuren nur eine beschränkte Verwendung. Komplizierte Harnstoffderivate sind vorgeschlagen als Mittel gegen Trypanosomenerkrankungen (*Bayer, D. R. P.* 289 107, 289 163, 289 270/72; E. J. BALABAN, *Journ. chem. Soc. London* **1927**, 3068), stehen aber in ihrer Wirkung weit dem Germanin nach, Bd. **V**, 694; Formaldehydkondensationsprodukte dienen als Gerbstoffe (*D. R. P.* 313 523, 315 871). Die Diazoverbindungen von o-Aminonaphtholsulfosäuren dienen für lichtempfindliche Schichten (Ozalidpapier). Über Hydrazine und Pyrazolone aus Aminonaphtholsulfosäuren vgl. *Bayer, F. P.* 304 721, 391 456; *D. R. P.* 131 537; *Ciba, D. R. P.* 94632.

Zur quantitativen Bestimmung von Aminonaphtholsulfosäuren macht man 2 Titrationen. Erst bestimmt man die Nitritzahl, d. h. man diazotiert mit einer $n/_{10}$-Natriumnitritlösung, zweitens ermittelt man die Kupplungszahl, d. h. man kuppelt mit der $n/_{10}$-Diazoniumlösung eines geeigneten Amins. Bei einem guten technischen Produkt stimmen die beiden Zahlen innerhalb eines Prozents miteinander überein. Eine Ausnahme machen die o-Aminonaphtholsulfosäuren. Sie werden in Gegenwart von Kupfersalzen diazotiert, mit einer genau bestimmten Menge einer Kupplungskomponente, z. B. Phenylmethylpyrazolon, gekuppelt und der Überschuß der letzteren mit $n/_{10}$-Benzoldiazoniumlösung zurücktitriert.

1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure. Nadeln, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. *Na*-Salz, Nadeln aus verdünnter Natriumsulfitlösung, schwer löslich. Neutrale Lösungen fluorescieren schwach blau. Die ammoniakalische Lösung wird auf Filterpapier gelbbraun, mit Salzsäure sofort violett mit orangebraunem Rand. Mit Oxydationsmitteln, wie HNO_2, HNO_3 u. s. w., entsteht β-Naphthochinonsulfosäure (s. d.) (M. Böniger, *B.* 27, 23). Über Arylierung vgl. *I. G., D. R. P.* 444 518, H. Bucherer, *D. R. P.* 451 980; *Journ. prakt. Chem.* [2] **110**, 309. In der Technik wird die Säure meist unmittelbar nach ihrer Darstellung in die sehr beständige Diazoverbindung, Diazosäure, Diazoxydsäure, übergeführt. Graugelbes Pulver, unlöslich in Wasser. Die Diazotierung gelingt nur in Gegenwart von Kupfersalzen (*Geigy, D. R. P.* 164 665, 171 024), Zinksalzen (*Kalle, D. R. P.* 175 593), Alkali- oder Erdalkalisalzen (*BASF, D. R. P.* 189 179). Vgl. die Diazotierung in essigsaurer Lösung *t. Meer, D. R. P.* 155 083. Durch Nitrieren der Diazosäure in *konz.* Schwefelsäure mit Mischsäure bei 5° entsteht die 6-Nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfosäure, Nitrodiazosäure (*Geigy, D. R. P.* 164 655, 169 683, 176 619; P. Ruggli, *Helv. chim. Acta.* **12**, 1034; **13**, 748, 756).

Darstellung. Nitroso-β-naphthol als 10%ige Paste wird in 3 Tl. Natriumbisulfitlösung (25% SO_2) eingetragen; es bildet sich in kurzer Zeit die leicht lösliche Bisulfitverbindung (*B.* 62, 68). Man filtriert, macht mit 35%iger Schwefelsäure kongosauer, Temperatur 50°, und läßt über Nacht stehen; unter Sulfurierung und Reduktion durch die freiwerdende schweflige Säure bildet sich die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure (M. Schmidt, *Journ. prakt. Chem.* [2] **44**, 522; M. Böniger, *B.* 27, 23; Fierz, Farbenchemie III, 60); vgl. auch *BASF, D. R. P.* 156 440.

Verwendung als Diazokomponente für chromierbare Azofarbstoffe, z. B. Eriochromrot B, Eriochromblauschwarz R, RS, B, Anthracenblauschwarz BE, Neolanfarbstoffe. Die Diazoverbindung dient zur Herstellung von Lichtpauspapier, Ozalidpapier. Über die Lichtempfindlichkeit vgl. *Compt. rend. Acad. Sciences* **186**, 953. Die Nitrodiazosäure dient für Eriochromschwarz A, T, Neolanfarbstoffe.

1-Amino-2-naphthol-6-sulfosäure. Weiße Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer in Alkohol. *Na*-Salz + $1^1/_2 H_2O$. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier olive bis blaugrün, mit Salzsäure orange, die ammoniakalische rotbraun, mit Salzsäure violett. Oxydation mit Salpetersäure, Ferrichlorid führt zur β-Naphthochinon-6-sulfosäure. Die Diazotierung gelingt nur in Gegenwart von Kupfersalzen. Die Säure kuppelt mit Diazoverbindung zu rotvioletten Farbstoffen.

Darstellung durch Reduktion von 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure (R. Meldola, *Journ. chem. Soc. London* **39**, 47). Katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Nickel s. A. Feldmann, *Journ. Chim. ind. appl.* 7, 406.

Das Natriumsalz dient als photographischer Entwickler, Eikonogen, sowie als Reagens auf Kaliumsalze (E. P. Alvarez, *Chem. News* **91**, 146; *Compt. rend. Acad. Sciences* **140**, 1186).

1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfosäure, Äthoxy-Cleve-Säure. Lange Nadeln, schwer löslich. Die Salze sind leicht löslich, Eisenchlorid färbt sie tief indigblau, beim Erwärmen rotbraun, Chlorkalk schwach rotbraun. Die Diazoverbindung bildet schwer lösliche, farblose Nadeln; sie ist unbeständig und kuppelt in alkalischer Lösung nur in Gegenwart von Pyridin.

Darstellung. Man äthyliert Schäffer-Säure mit Chloräthyl im Autoklaven, nitriert und reduziert (*Bayer, D. R. P.* 69155). Vgl. die Sulfurierung von 2-Äthoxy-α-naphthylamin (*D. P. a.* C. 2883; *Friedländer* 2, 270).

Verwendung als Mittelkomponente an Stelle von Cleve-Säure in Dis- und Trisazofarbstoffen, z. B. Siriusblau 6 G, Siriusgrün G u. a. m.

1-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, M-Säure. Grauweiße Nädelchen, unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. *Na*-Salz, Blättchen, schwer löslich, mit bläulicher Fluorescenz. Eisenchlorid färbt blauschwarz. Diazoverbindung, orangegelbe, ziemlich schwer lösliche Nädelchen. Die Säure kuppelt nur einmal, entweder sauer oder alkalisch.

Darstellung. *a)* Man sulfuriert α-Acetnaphthalid oder 1-Acetnaphthalid-5-sulfosäure und verschmilzt die entstehende 1-Acetaminonaphthalin-5,7-disulfosäure mit 75%iger Natronlauge bei 180° (*BASF, D. R. P.* 69555, 73276) *b)* Man sulfuriert 1-Naphthylamin-5-sulfosäure zur 1,2,5,7-Naphthylamintrisulfosäure, verschmilzt mit Alkali bei 175° und spaltet in der 1-Amino-5-naphthol-2,7-disulfosäure die 2-Sulfogruppe mit 10%iger Schwefelsäure bei 135° ab (*Cassella, D. R. P.* 188505).

Verwendung als Kupplungskomponente in Trisazofarbstoffen, vgl. *Ciba, F. P.* 299791.

1-Amino-8-naphthol-3-sulfosäure. Weiße Nadeln, unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. Natriumsalz sehr leicht löslich. Die Lösung der Alkalisalze wird durch Eisenchlorid schwarzviolett, durch Chlorkalk rot gefärbt. Die Diazoverbindung ist gelb, unlöslich. Beim Schmelzen mit Alkali entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure (*M. L. B., D. P. a.* F. 7112; *Friedländer* 4, 550).

HO NH₂ —SO₃H

Darstellung aus 1-Naphthylamin-3,8-disulfosäure durch Alkalischmelze (*Bayer, D. P. a.* 4723; *Friedländer* 3, 454) oder aus 1,8-Diaminonaphthalin-3-sulfosäure durch Hydrolyse mit 15%iger Schwefelsäure bei 120° (*Cassella, D. R. P.* 70780). Verwendung als Zwischenprodukt für *B*-Säure.

1-Amino-8-naphthol-4-sulfosäure, S-Säure. Weiße Nadeln, fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser. *Na*-Salz, rhombische Blättchen, leicht löslich mit bläulichgrüner Fluorescenz. Eisenchlorid färbt vorübergehend smaragdgrün, dann schmutziggrün, Chlorkalk rotbraun. Die Diazoverbindung bildet orangerote Prismen, sie ist leicht löslich. Durch Alkalischmelze bei 230° oder durch Kochen mit Bisulfit und nachträgliche Verseifung entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 75317, 80315, 109102). Die Säure kuppelt zweimal mit Diazoverbindungen, zuerst sauer, dann alkalisch, unter gewissen Bedingungen sogar dreimal (*Agfa, D. R. P.* 103926). Mikroskopische Prüfung s. W. GARNER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1190.

HO NH₂ SO₃H

Darstellung. 1-Naphthylamin-4,8-disulfosäure wird mit 4 Tl. Natriumhydroxyd bei 200° verschmolzen, bis eine Probe in wässeriger Lösung die charakteristische bläulichgrüne Fluorescenz zeigt. Man löst in Wasser und säuert an (*Bayer, D. R. P.* 75317; *BASF, D. R. P.* 63074). Zusatz von Ammoniak bei der Natronschmelze soll die Ausbeute verbessern (J. GUBELMANN, *A. P.* 1573056); s. K. BRANDT, *Ztschr. Farbenind.* **20**, 5.

Verwendung als Kupplungskomponente für Chicagoblau 2 R, 4 R, B, 4 B, Sambesischwarz V und viele andere mehr.

1-Amino-8-naphthol-5-sulfosäure. Weiße Nadeln, unlöslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. *Na*-Salz, Nädelchen, sehr leicht löslich mit blauvioletter Fluorescenz. Eisenchlorid färbt blaugrün, beim Erwärmen schwärzlich. Die diazotierte Säure bildet leicht lösliche, gelbglänzende Blättchen. Durch Alkalischmelze sowohl wie durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 75055; *Cassella, D. R. P.* 73607).

HO NH₂ SO₃H

Darstellung. Aus 1,8-Naphthylendiamin-5-sulfosäure beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure oder Bisulfit (*Cassella, D. R. P.* 73607; *Bayer, D. R. P.* 109102; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **69**, 49). Ferner durch Alkalischmelze der 1-Naphthylamin-5,8-disulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 70857, 75055) oder durch Sulfurierung von 1,8-Aminonaphthol (*BASF, D. R. P.* 62289, 77937).

Verwendung. Der Monoazofarbstoff mit Dichloranilin diente früher als Schwarzgrund in der Druckerei, Nigrophor, Bd. **III**, 796.

2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure. Farblose Nadeln + 1 H_2O, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier blaugrün, mit Salzsäure orange. Durch Oxydation mit Luft in siedender alkalischer Lösung entsteht ein violettschwarzer Farbstoff (F. REVERDIN, *D. R. P.* 63043; *B.* **25**, 1400). Verdünnte Salpetersäure gibt β-Naphthochinonsulfosäure (O. N. WITT, *B.* **24**, 3162). Die Diazoverbindung, in Gegenwart von Kupfersalzen hergestellt, bildet ein grünlichgelbes, schwer lösliches Pulver.

OH —NH₂ SO₃H

Darstellung aus 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure durch Reduktion (O. N. WITT, *B.* **24**, 3162), aus 2-Nitroso-1-naphthol mit Natriumbisulfit, wie bei der 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure beschrieben (M. SCHMIDT, *Journ. prakt. Chem.* [2] **42**, 156; **44**, 531; M. BÖNIGER, *B.* **27**, 29), oder aus Monoazofarbstoffen der NEVILE-WINTHER-Säure durch Reduktion (K. KÖNIG, *B.* **23**, 808). Verwendung für Alizaringrün B, Oxazinfarbstoff.

2-Amino-3-naphthol-6-sulfosäure, Aminonaphtholsulfosäure R, RM-Säure. Nadeln, Löslichkeit in Wasser 1:4000/15°. *Na*-Salz, schwach gelbe Blättchen, 1:4,5, 15°. *Ba*-Salz sehr schwer löslich. Die Lösungen der Neutralsalze fluorescieren violett. Eisenchlorid färbt zuerst dunkelblau, dann mißfarbig. Die Diazoverbindung ist rotorange, schwer löslich. Mit verdünnter Mineralsäure bei 180° entsteht 2,3-Dioxynaphthalin (*M. L. B.*, *D. R. P.* 73076; P. FRIEDLÄNDER, *B.* **27**, 763).

Darstellung durch Alkalischmelze von Amino-R-Säure mit 75%iger Natronlauge bei 240° (*M. L. B.*, *D. R. P.* 53076) oder aus der 2,3-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure (*E. P.* 9642/89) mit Ammoniak bei 150° (*Agfa*, *D. R. P.* 62964; P. FRIEDLÄNDER, *Chem. Ztrlbl.* **1899**, I, 288).

Verwendung. Als Diazokomponente für Anthracenchrombraun- und Anthracenchromschwarzmarken, Bd. **I**, 485.

2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure, J-Säure. Hellgraue Rhomboeder, Löslichkeit 1:1300/15°, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. *Na*-Salz, Nadeln, leicht löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz. Eisenchlorid gibt in der Wärme eine braunschwarze Fällung. Die Diazoverbindung bildet eigelbe, ziemlich leicht lösliche Nädelchen; mit Soda entsteht unter Selbstkupplung ein violetter Farbstoff. Durch Kochen mit Bisulfit bildet sich 2,5-Dioxynaphthalin-7-sulfosäure (*BASF*, *D. R. P.* 126 136, 134 401; vgl. *Cassella*, *D. P. a.* C. 5020; *Friedländer* **4**, 575). Über J-Säure und deren Derivate s. W. KÖNIG, *Journ. prakt. Chem.* [2] **101**, 38; M. BATTEGAY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **33**, 1481; über mikroskopische Prüfung W. GARNER, *Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 1190.

Viele J-Säure-Derivate werden in der Technik dargestellt; die wichtigsten sollen unten erwähnt werden.

Darstellung. Man erhitzt 150 Tl. reine, salzfreie 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure (100%ig) oder die entsprechende Menge feuchte Ware mit 220 Tl. Natriumhydroxyd und 160 Tl. Wasser (bei Verwendung feuchter Ware entsprechend weniger) im Autoklaven 7h auf 205°, verdünnt darauf die Schmelze mit Wasser auf 1000 *Vol.-Tl.* und säuert mit 250 Tl. *konz.* Schwefelsäure an. Ausbeute 100 Tl. 100%ig, d. h. 85% d. Th. (FIERZ, Farbenchemie III, 49; vgl. *BASF*, *D. R. P.* 75469).

Verwendung als endständige Kupplungskomponenten in Dis- und Trisazofarbstoffen, in Benzidinfarbstoffen; z. B. Dianilazurin G, Benzoazurin R, Benzoviolett O, Siriusblau B, Direktlichtfarben.

N-Phenyl-2-amino-5-naphthol-7-sulfosäure, Phenyl-J-Säure. Blättchen, schwer löslich. *Na*-Salz, leicht löslich mit violetter Fluorescenz. Eisenchlorid färbt gelb, Chlorkalk orangebraun.

Darstellung: 224 *g* J-Säure (100%ig), 750 *g* Natriumbisulfitlösung (25% SO_2), 750 cm^3 Wasser, 200 *g* Anilin werden 24h unter Rückfluß erhitzt. Man macht mit Soda alkalisch, destilliert das überschüssige Anilin mit Wasserdampf ab und fällt mit Salzsäure (FIERZ, Farbenchemie III, 110; *BASF*, *D. R. P.* 122 570). Über die Herstellung aus 2-Phenylaminonaphthalin-5,7-disulfosäure durch Alkalischmelze bei 200° vgl. *Leonhardt*, *D. R. P.* 114 248.

Verwendung als Endkomponente in Dis- und Trisazofarbstoffen s. Bd. **II**, 37, z. B. für Siriusviolett- und Siriusblaumarken, Diphenylechtblau und Chlorantinlichtblaumarken und viele andere mehr.

N-Acetyl-J-Säure, dargestellt durch Acetylierung von J-Säure in neutraler Lösung bei 50° mit Essigsäureanhydrid (*Bayer*, *D. R. P.* 119 828), findet Verwendung für Benzoechtrosa 2 BL, Siriusrosa B. Über Formyl-J-Säure vgl. *Bayer*, *D. R. P.* 245 608.

N-Benzoyl-J-Säure, Blättchen, leicht löslich. Salze sehr leicht löslich, aussalzbar. Darstellung. Man benzoyliert J-Säure in neutraler Lösung bei 20°. Sobald eine Probe sich nicht mehr diazotieren läßt, salzt man aus (*Bayer*, *D. R. P.* 127 141). Verwendung für Benzolichtrot- und Siriusrotmarken, für Direktlichtrot- und Chlorantinlichtrotmarken.

m-Aminobenzoyl-J-Säure. Blättchen, schwer löslich. Salze leicht löslich. Die Diazoverbindung ist gelb, schwer löslich; mit Soda entsteht ein roter Farbstoff. Darstellung aus J-Säure und m-Nitrobenzoylchlorid in essigsaurer Lösung bei nachträglicher Reduktion (*Ciba*, *D. R. P.* 151 017, 170 045; vgl. *Bayer*, *D. R. P.* 240 827). Verwendung für Rosanthren- und Rosanthrenlichtfarben.

p-Aminobenzoyl-J-Säure (*Ciba, D. R. P.* 148 505) für Diazobrillantscharlachmarken, Diazobrillantgrün 3 G.

5,5'-Dioxy-7,7'-disulfo-2,2'-dinaphthylamin, Di-J-Säure. Weiße Nadeln, leicht löslich mit schwach blauvioletter Fluorescenz. Eisenchlorid färbt gelb. Darstellung aus J-Säure durch Kochen mit 3 Tl. Natriumbisulfitlösung (25% SO_2) oder mit Wasser bei 200° (*Bayer, D. R. P.* 114 974, 121 094). Verwendung für Siriusviolett- und Chlorantinlichtviolettmarken.

J-Säure-Harnstoff. *Na*-Salz, feine Nadeln, leicht löslich. Eisenchlorid färbt schmutziggrün. Darstellung durch Phosgenieren von J-Säure in sodaalkalischer Lösung (*Bayer, D. R. P.* 116 200, 122 904). Verwendung für Direktscharlach-, Diazobrillantscharlach- und Benzoechtscharlachmarken.

Eine Reihe weiterer J-Säure-Derivate werden technisch verwendet, z. B. J-Säure-Imidazol (*D. R. P.* 193 350, 209 110; vgl. 167 139, 181 178) für Direktscharlachmarken (*Ciba*); J-Säure-Thiazol (*Bayer, D. R. P.* 165 126, 165 127) für Diazobrillantscharlachmarken (*I. G.*); J-Säure-Azimid (*Agfa, D. R. P.* 146 375; *Ciba, D. R. P.* 214 658) für Sambesirot. Weniger wichtig sind J-Säure-Triazin (*Agfa, D. R. P.* 193 350, 209 110; *Ciba, D. R. P.* 181 178); J-Säure-Carbazol (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 77, 403; *D. R. P.* 228 959); Dioxydisulfoisodinaphthazin (aus J-Säure mit Hypochlorit; *Ciba, Schw. P.* 138 190, 136 040); J-Säure-Thioharnstoff (*Bayer, D. R. P.* 116 201, 123 886, 126 133, 122 286). Über Monoäthyl- und Oxalkyl-J-Säure s. *Leonhardt, D. R. P.* 95624; *I. G., D. R. P.* 500 439.

2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure, γ-Säure. Weiße Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem, 1 : 230 in siedendem Wasser. Alkali- und Erdalkalisalze sind leicht löslich mit blauer Fluorescenz, schwer krystallisierbar. *Pb*-Salz, glänzende Nadeln, schwer löslich. Alkalische Lösungen oxydieren sich an der Luft. Die Säure gibt mit Eisenchlorid eine bordeauxrote, mit Chlorkalk eine dunkelrote Färbung. Die Diazoverbindung bildet fast unlösliche, eigelbe Nadeln; auf Zusatz von Alkali entsteht unter Selbstkupplung ein tiefblauer Farbstoff. γ-Säure kuppelt nur einmal mit Diazoverbindungen, entweder sauer oder alkalisch.

Darstellung: 150 Tl. 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure (100%ig) werden mit 220 Tl. Ätznatron und 120 Tl. Wasser im Autoklaven 7h bei 205° verschmolzen. Man verdünnt die Schmelze mit Wasser auf 1000 *Vol.-Tl.* und säuert mit Schwefelsäure an. Ausbeute 95–100 Tl., d. h. 80–83% d. Th. (FIERZ, Farbenchemie III, 48; *M. L. B., D. R. P.* 53076; E. TÄUBER, *B.* 29, 2267). Eine zweite Methode geht aus von der 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure; durch Umsetzung mit Ammoniak und Ammonsulfit bei 140° im Autoklaven entsteht γ-Säure (*Agfa, D. R. P.* 62964; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 69, 49). Sie wurde früher technisch ausgeführt; heute wird nur noch nach erstem Verfahren fabriziert, da bei der Darstellung der wichtigen J-Säure (s. d.) genügend 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure anfällt.

Verwendung. Für lichtechte Monoazofarbstoffe (sauer gekuppelt), wie Echtlichtrotmarken, Kitonlichtrot 4 BL, Viktoriaviolett 2 R u. s. w., für direkte Baumwollfarbstoffe, wie Diaminschwarz-, Diaminbraun- und Diaminviolettmarken, Columbiaschwarz FF, Sambesischwarz D, Siriusgraumarken u. v. a. m.

2-Phenylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, Phenyl-γ-Säure. Nädelchen, Löslichkeit in Wasser 1 : 300/20°, 1 : 25/100°. *Na*-Salz, leicht löslich, aussalzbar. *Ba*-Salz, rhombische Blättchen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt braun, Chlorkalk rotbraun, Kupfersulfat schwarzblau. Kuppelt nur einmal, sauer (mit energisch kuppelnden Diazoverbindungen) oder alkalisch.

Darstellung. 239 Tl. γ-Säure 100%, 750 Tl. Natriumbisulfit (25%·Tl. SO_2), 750 Wasser, 200 Tl. Anilin werden 24h unter Rückfluß gekocht. Man macht mit Soda alkalisch, destilliert mit Wasserdampf überschüssiges Anilin ab und säuert aus. Ausbeute 85% d. Th. (FIERZ, Farbenchemie III, 110; *BASF, D. R. P.* 122 570; H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] 71, 451). Verwendung für Benzobraun CB, Supraminfarbstoffe.

Die Säure läßt sich auch darstellen aus γ-Säure mit Anilin und Anilinchlorhydrat bei 160° (*Cassella, D. R. P.* 79014), aus 2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure mit Anilin und salzsaurem Anilin (LEVINSTEIN, *D. R. P.* 99339), aus 2-Phenylaminonaphthalin-6,8-disulfosäure durch Alkalischmelze (*Cassella, D. R. P.* 80417).

2-Dimethylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, dargestellt durch Alkylierung der γ-Säure (*Geigy, D. R. P.* 91506), findet Verwendung für Diphenylcatechin G.

Andere Derivate der γ-Säure, wie 2-Monoäthylamino-8-naphthol-6-sulfosäure, deren N-Toluolsulfoderivat, sowie die Kondensationsprodukte mit Oxalylchlorid, Dichloraceton, Aethylendiamin haben nur geringe Bedeutung (*I. G., E. P.* 288 788; BRITISH DYESTUFFS, *E. P.* 270 883).

1-Amino-2-naphthol-3,6-disulfosäure. Feine weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser. Saures *Na*-Salz, glänzende Nädelchen, leicht löslich. Die wässerige Lösung, längere Zeit gekocht, gibt 1,2-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure. Die natronalkalische Lösung wird auf Filterpapier grüngelb, mit Salzsäure rosa. Reduziert Silbersalze sofort. Die Säure kuppelt nicht mit Diazoverbindungen, läßt sich aber in Gegenwart von Kupfersalzen diazotieren (*Geigy*, *D. R. P.* 171 024). Darstellung durch Spaltung von R-Säure-Azofarbstoffen (O. N. Witt, *D. R. P.* 49857, *B.* **21**, 3480; P. Gries, *B.* **14**, 2042). Das saure Natriumsalz diente früher als photographischer Entwickler, Diogen (*Agfa*).

1-Amino-8-naphthol-2,4-disulfosäure, SS-Säure, Chicagosäure. Saures *Na*-Salz + H_2O, weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure, aussalzbar. Verdünnte alkalische Lösungen fluorescieren schön grün. Eisenchlorid färbt die Lösung der sauren Salze intensiv dunkelgrün, die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäure; Chlorkalk färbt zuerst blaugrün, dann rotbraun. Die Diazoverbindung ist rotgelb, leicht löslich, aussalzbar, auf Zusatz von Soda gelbbraun. In der Alkalischmelze bei 250° oder durch Hydrolyse mit verdünnten Alkalien bei 170° entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-2,4-disulfosäure (*Bayer*, *D. R. P.* 77703, 80668; *B.* **27**, 2142). Durch Kochen mit 50%iger Schwefelsäure bildet sich 1-Amino-8-naphthol-2-sulfosäure (*Cassella*, *D. R. P.* 75710). Die Säure kuppelt nur einmal mit Diazoverbindungen.

Darstellung aus 1-Naphthylamin-2,4,8-trisulfosäure, bzw. dem Sultam durch Alkalischmelze bei 190°. Zusatz von Ammoniak zur Schmelze begünstigt die Ausbeute (J. Gubelmann, *A. P.* 1 573 056). Verwendung für Chicagoblaumarken u. a. m.

1-Amino-8-naphthol-3,5-disulfosäure, B-Säure. Saures *Na*-Salz schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in 20%iger Schwefelsäure. Die alkalische Lösung fluoresciert violett. Die Säure kuppelt 2mal mit Diazoverbindungen, alkalisch oder sauer (Ausnahme). Ihre Diazoverbindung bildet hellgelbe, schwer lösliche Blättchen. Durch Hydrolyse mit Wasser bei 200° entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure, mit verdünnten Alkalien bei 240° 1,8-Dioxynaphthalin-3,5-disulfosäure. 20%ige Schwefelsäure bei 200° oder 5%ige bei 140° gibt 1,8-Aminonaphthol-3-sulfosäure. Über N-Alkylderivate s. Leonhardt, *D. R. P.* 107 516. Darstellung aus 1,8-Aminonaphthol-3-sulfosäure durch Sulfurieren mit 5 Tl. Monohydrat (*Cassella*, *D. R. P.* 108 848). Verwendung für Domingoblauschwarzmarken u. a. m.

1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, *H*-Säure. Saures *Na*-Salz + $1^1/_2 H_2O$, weiße Nädelchen, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Saures *Ba*-Salz + $4^1/_2 H_2O$, verfilzte Nadeln, schwer löslich. Neutrale Salze sind äußerst leicht löslich. Anilinsalz + $1^1/_2 H_2O$, *Schmelzp.* 340° (Zersetzung). α-Naphthylaminsalz, Prismen, *Schmelzp.* 278°, Löslichkeit 1 : 1000/20°. Benzidinsalz + 8 H_2O, violette Nadeln, *Schmelzp.* 325° (Zersetzung) (R. Forster, *Journ. Soc. chem. Ind.* **47**, T 157; J. Lynch, *Journ. Ind. engin. Chem.* **14**, 964). Die Lösungen der sauren Salze fluorescieren blaurot, auf Zusatz von Alkalien rotviolett. Eisenchlorid färbt braun, Chlorkalk rotbraun. Die Diazoverbindung bildet goldgelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich, aussalzbar; mit Natronlauge bildet sich ein tiefgrüner, mit Soda ein violetter Farbstoff. Mit 5%iger Natronlauge bei 260° entsteht Chromotropsäure (*Bayer*, *D. R. P.* 68721, 69722), mit Anilin und Wasser bei 120° *N*-Phenyl-*H*-Säure (*Bayer*, *D. R. P.* 181 929). Die Säure kuppelt 2mal mit Diazoverbindungen, zuerst sauer, dann alkalisch.

Darstellung. 155 Tl. 1-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure (Kochsche Säure) werden in einem Autoklaven mit 130 Tl. Ätznatron, 130 Tl. Wasser während 8h bei 178° verschmolzen. Man löst in 1000 *Vol.-Tl.* Wasser und säuert mit 50%iger Schwefelsäure an. Nach einigen Stunden wird die aus-

54*

gefallene *H*-Säure filtriert, mit angesäuerter 10%iger Kochsalzlösung gewaschen und entweder direkt auf Farbstoffe verarbeitet oder im Vakuum getrocknet. Ausbeute 100 Tl. *H*-Säure (100%ig) (FIERZ, Farbenchemie III, 26). Ein Zusatz von 30%igem Ammoniak zur Schmelze begünstigt die Ausbeute (J. GUBELMANN, *A. P.* 1 573 056; NEWPORT Co., *A. P.* 1 670 406).

An Stelle der Naphthylamintrisulfosäure läßt sich auch die 1,8-Naphthsultam-3,6-disulfosäure verschmelzen (*Bayer, D. R. P.* 69722, 80668; DRESSEL und KOTHE, *B.* **27**, 2150; vgl. *Chem. Age* **15**, 372). Verschiedentlich wurde *H*-Säure aus 1,8-Diaminonaphthalin-3,6-disulfosäure durch Hydrolyse mit 4 Tl. 10%iger Schwefelsäure bei 110° dargestellt (*Cassella, D. R. P.* 67062; OEHLER, *D. P. a.* O. 1432; *Friedländer* **3**, 468). Andere Verfahren, wie die Alkalischmelze des 1,8-Diaminonaphthalin-3,6-disulfosäure-Azimides (*Cassella, D. R. P.* 69963), der 1-Naphthylamin-8-chlor-3,6-disulfosäure (*BASF, D. R. P.* 147 852), haben keine Bedeutung. Interessant ist die Entstehung aus 1,8-Dinitronaphthalin-3,6-disulfosäure mit Bisulfit (*Bayer, D. R. P.* 113 944).

Verwendung als Diazokomponente sowie als Kupplungskomponente für eine große Zahl von Azofarbstoffen, s. Bd. **III**, 29, 30, 32, 34, 40, 42. *H*-Säure ist wohl eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Farbenindustrie. Über ihre Verwendung im Gemisch mit stabilisierten Diazoverbindungen für lichtempfindliche Schichten s. *Kalle, E. P.* 311 196. Über die Verwendung der Metallsalze zum Färben von Leder (Epidermol) s. V. CASABURI, *Chem. Ztrlbl.* **1925**, II, 1118.

1-Acetylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Acetyl-*H*-Säure. Die Salze sind äußerst leicht löslich, schwer krystallisierbar. Eisenchlorid färbt die essigsaure Lösung schwach grün, beim Erwärmen braun. Darstellung. Acetylierung von *H*-Säure in *konz.*, neutraler Lösung bei 70° mit Essigsäureanhydrid (FIERZ, Farbenchemie III, 122; *Bayer, D. R. P.* 180 089). Verwendung für Amidonaphtholrot G, 6 B u. a. m.

$OH\ NH\cdot CO\cdot CH_3$; HO_3S—; —SO_3H

1-Benzoylamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Benzoyl-*H*-Säure. *Na*-Salz, Nadeln oder Blättchen, leicht löslich. Ferrichlorid färbt beim Erwärmen gelb. Darstellung durch Benzoylierung von *H*-Säure in essigsaurer oder alkalischer Lösung (*Bayer, D. R. P.* 180 089). Verwendung für Anthosine.

1-p-Toluolsulfamino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Toluolsulfo-*H*-Säure. *Na*-Salz, weiße Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Eisenchlorid erzeugt einen grünen Niederschlag. Darstellung durch Toluolsulfonierung von *H*-Säure in essigsaurer Lösung (*Sandoz, E. P.* 22886/99; vgl. *Ciba, D. R. P.* 120 081) oder durch Alkalischmelze der *N*-p-Toluolsulfo-1-naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure bei 150° (*I. G., D. R. P.* 497 243). Verwendung für Polarbrillantrot-, Brillantsulfonrot- und Echtsulfonviolettmarken. Über Toluolsulfosäureester der *H*-Säure vgl. *Ciba, D. R. P.* 493 811.

$OH\ NH\cdot SO_2\cdot C_7H_7$; HO_3S—; —SO_3H

Eine große Anzahl weiterer Derivate der *H*-Säure sind bekannt; sie haben weniger Bedeutung: Monoalkyl-*H*-Säure (*Cassella, D. R. P.* 73128), *H*-Säure-Glycin (OEHLER, *D. R. P.* 152 679), Kondensationsprodukte mit Chlorameisensäureester, Phenylessigsäurechlorid (*I. G., E. P.* 275 258) u. s. w.

1-Amino-8-naphthol-4,6-disulfosäure, *K*-Säure. Saures *Na*-Salz, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser mit blauvioletter, nach Zusatz von Alkalien grünblauer Fluorescenz. Eisenchlorid färbt gelbgrün, im Überschuß schmutziggrün, Chlorkalk braunrot. Die Diazoverbindung bildet gelbe Nadeln, leicht löslich, aussalzbar. Soda erzeugt einen schmutzig blauvioletten Farbstoff. Beim Kochen mit Natriumbisulfit entsteht 1,8-Dioxynaphthalin-4,6-disulfosäure (H. TH. BUCHERER, *Journ. prakt. Chem.* [2] **103**, 277). Die Säure läßt sich wie *H*-Säure acetylieren, benzoylieren, toluolsulfonieren u. s. w.

$OH\ NH_2$; HO_3S—; SO_3H

Darstellung. Aus 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure (s. d.) durch Alkalischmelze bei 170° (*Bayer, D. R. P.* 80741; *Kalle, D. R. P.* 99164).

Verwendung für Azofarbstoffe, z. B. Anthosine, Blauschwarz N, Chromgrünmarken.

2-Amino-1-naphthol-4,8-disulfosäure. Hellviolettes Krystallpulver, leicht löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung. Die Lösung in Natronlauge wird auf Filterpapier zuerst grün, dann braun, mit Salzsäure rot. Kuppelt nicht mit Diazoverbindungen. Durch Diazotieren in neutraler Suspension in Gegenwart von Kupfersalzen entsteht der gelbe, leicht lösliche Diazokörper.

Darstellung. *a)* Man sulfuriert, nitriert und reduziert 1,8-Naphthsulton oder 1-Naphthol-8-sulfamid (*Ciba, F. P.* 593 751; *D. R. P.* 457 388). *b)* Durch Reduktion von 1-Naphthol-4,8-disulfosäure-Azofarbstoffen (F. Reverdin, *B.* **26**, 1283).

Verwendung für Neolanfarbstoffe.

2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure, Sulfo-J-Säure. Saures *Na*-Salz, verfilzte Nädelchen, leicht löslich. Die neutralen Salze sind äußerst leicht löslich, aussalzbar. Die Lösungen der sauren Salze fluorescieren violettblau, auf Zusatz von Alkalien grün; Eisenchlorid färbt grün, Chlorkalk gelb. Diazoverbindung orangegelb, leicht löslich, aussalzbar, mit Soda violettrot. Darstellung durch Alkalischmelze der 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfosäure (s. d.) bei 170° (*Bayer, D. R. P.* 80878).

Verwendung für Direktfarben der Entwicklungsreihe, z. B. Rosanthrenrotmarken.

2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure, Sulfo-γ-Säure, RR-Säure, Columbiasäure. Saures *Na*-Salz, weiße Krystalle, leicht löslich in Wasser mit violettblauer, auf Zusatz von Alkalien blaugrüner Fluorescenz. Eisenchlorid färbt dunkelbraun, Chlorkalk braun. Die Diazoverbindung bildet hellgelbe, schwer lösliche Nadeln. In der Alkalischmelze bei 270° entsteht 2-Aminodioxynaphthalinsulfosäure, mit Anilin und Anilinchlorhydrat bei 150° die Phenyl-RR-Säure (*Cassella, D. R. P.* 86070).

Darstellung durch Alkalischmelze der 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfosäure mit 80%iger Natronlauge bei 230° (*M. L. B., D. R. P.* 53023).

Verwendung für Direktfarbstoffe, z. B. Trisulfonbraunmarken, Direktblauschwarz B.

Naphthochinone und Naphthochinonsulfosäuren.

1,2-Naphthochinon, β-Naphthochinon. Nadeln aus Äther, gelbe Blättchen aus Benzol; schwärzt sich unter Zersetzung bei 115—120°. In *konz.* Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. Dient zum colorimetrischen Nachweis von Cystin (*Chem. Ztrlbl.* **1927**, I, 107). Sonst ohne technische Bedeutung.

1,4-Naphthochinon, α-Naphthochinon. Gelbe trikline Nadeln aus Alkohol, *Schmelzp.* 126°. Sublimiert bei 100°. Wasserdampfflüchtig. Löst sich in Alkalien mit rötlich brauner Farbe; beim Stehen an der Luft bildet sich 2-Oxy-1,4-naphthochinon. Die Additionsverbindung mit α-Naphthol, rote Nadeln, schmilzt bei 97° (K. H. Meyer, *B.* **42**, 1153). Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Phenylhydrazin entsteht 1,4-Dioxynaphthalin (Russig, *Journ. prakt. Chem.* [2] **62**, 32; A. Giacalone, *Gazz. chim. Ital.* **58**, 409). Reagiert leicht mit Phenolen, Naphtholen, Arylaminen zu den in 2-Stellung substituierten Derivaten des α-Naphthochinons, bzw. 1,4-Dioxynaphthalins (P. Friedländer, *B.* **30**, 2566; *Journ. chem. Soc. London* **37**, 640; *D. R. P.* 96565). Interessant ist die Umlagerung, die beim Kochen von Metanilsäure-azo-α-naphthol mit 10%iger Essigsäure eintritt; es entsteht 2-m-Sulfophenylamino-1,4-naphthochinon (*I. G., D. R. P.* 470 760).

Darstellung durch Oxydation von Naphthalin, α-Naphthylamin oder 1,4-Aminonaphthol (J. Miller, *Journ. chem. Soc. London* **37**, 634; **39**, 220; E. Noelting, *B.* **12**, 2306; Th. Zincke,

A. **286**, 70; PLIMPTON, *Journ. prakt. Chem.* [2] **62**, 31). Über katalytische Oxydation von Naphthalin mit Luft C. R. DAWNS, *A. P.* 1 374 722; M. DENNSTEDT, *D. R. P.* 203 848, vgl. *D. R. P.* 189 178; *M. L. B.*, *D. R. P.* 158 609, 152 063; H. DITZ, *Chem.-Ztg.* **29**, 581.

2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, goldgelbe Nadeln, *Schmelzp.* 186°, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Mit kochender Natronlauge entsteht 3-Chlor-2-oxy-1,4-naphthochinon (C. LIEBERMANN, *B.* **32**, 264). Mit Anilin (Arylaminen) 3-Chlor-2-anilino-1,4-naphthochinon (G. SCHULTZ, *A.* **210**, 189; PLAGEMANN, *B.* **15**, 484). Über Mononitrierung *I. G.*, *D. R. P.* 468 507.

Darstellung. 50 *g* α-Naphthol werden mit 90 *cm*³ *konz.* Schwefelsäure sulfuriert, das Produkt mit Eis und Wasser auf 500 *cm*³ verdünnt, 250 *cm*³ rohe Salzsäure hinzugefügt und unter Rühren 75 *g* $KClO_3$ in kleinen Anteilen eingetragen. Temperatur 70°. Das rohe Dichlornaphthochinon wird filtriert, gewaschen, in Eisessig gelöst und heiß Chlor eingeleitet. Beim Erkalten scheiden sich 37,2 *g* reines Dichlornaphthochinon aus (F. ULLMANN und M. ETTISCH, *B.* **54**, 259).

Verwendung. Aus Naphthochinon und Derivaten erhält man durch Kondensation mit Butadien, Dimethylbutadien, Isopren u. s. w. Anthrachinon und Derivate, DIELSsche Dienreaktion (DIELS, *A.* **460**, 98; *Chem. Ztrlbl.* **1929**, II, 2454; *I. G.*, *D. R. P.* 494 433, 496 393, 498 360, 500 159, 500 160), z. B. nach folgender Gleichung:

Naphthochinon und Derivate finden ferner Verwendung für Wollküpenfarbstoffe (Kondensation mit o-Diaminen, *Agfa*, *D. R. P.* 365 902, 395 971; *I. G.*, *D. R. P.* 398 878, 400 565; vgl. *I. G.*, *D. R. P.* 435 611; *A. P.* 1 588 384; R. LESSER, *D. R. P.* 236 074, Kondensation mit Aminoanthrachinonen in Gegenwart eines Säurechlorids *I. G.*, *D. R. P.* 440 891, 462 798) und für arylierte Körper (A. WAHL und R. LANZ, *Bull. Soc. chim. France* [4] **45**, 744; *D. R. P.* 415 318/9, 415 320, 444 518, 445 525; vgl. L. FIESER, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 2922; **49**, 857; **50**, 439).

1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure, β-Naphthochinon-4-sulfosäure. Das Natriumsalz bildet goldgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. *K*-Salz, gelbe Nadeln, schwer löslich. Die Verbindung ist durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Sie kondensiert sich mit aromatischen Aminen unter Eliminierung der Sulfogruppe zu β-Oxy-α-naphthochinonaryliden (M. BÖNIGER, *B.* **27**, 23; *Sandoz*, *D. R. P.* 109 273; F. SACHS, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1170; DAHL, *D. R. P.* 82740, 83969; R. LESSER, *D. P. a.* L. 55406; *Friedländer* **14**, 489; WEINBERG, *B.* **63**, 125) und analog mit Verbindungen, die eine saure Methylengruppe enthalten (F. EHRLICH und C. A. HERTER, *Ztschr. physiol. Chem.* **41**, 382; F. SACHS, *B.* **38**, 3689; E. BERTHOLD und B. ZARR, *Chem. Ztrlbl.* **1907**, I, 1129). Mit schwefliger Säure entsteht 1,2-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure, mit Alkohol und Schwefelsäure oder mit *konz.* Schwefelsäure bei 50° 2-Oxy-1,4-naphthochinon, mit Anilin in Eisessig oder Anilin und Anilinchlorhydrat bei 150° Anilinonaphthochinonanil, *Schmelzp.* 180° (*Agfa*, *D. R. P.* 100 703).

Darstellung. Man oxydiert 2-Amino-1-naphthol-4-sulfosäure oder 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure mit 1,5 Tl. Salpetersäure (*D* 1,4) (M. BÖNIGER, *B.* **27**, 25; O. N. WITT, *B.* **24**, 3163).

Verwendung für indigoide Farbstoffe (*Kalle*, *D. R. P.* 286 151; F. SACHS, *Ztschr. Farbenind.* **6**, 141, s. Bd. **VI**, 250), für die früher gehandelten Alizaringrün G, B. Für lichtempfindliche Schichten *I. G.*, *D. R. P.* 458 825, 459 796, 462 398, 463 263.

1,2-Naphthochinon-4,6-disulfosäure, β-Naphthochinon-4,6-disulfosäure. Das saure Kaliumsalz, $K_2C_{10}H_4O_8S_2$, bildet goldgelbe Nädelchen. Bei der Kondensation mit aromatischen Aminen wird die in 4-Stellung befindliche Sulfogruppe unter Bildung von 2-Oxy-1,4-naphthochinonanil-6-sulfosäure abgespalten. Mit *konz.* Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-1,4-naphthochinon-6-sulfosäure (*Agfa, D. R. P.* 100 703).

O, =O, HO_3S, SO_3H

Darstellung durch Oxydation von 1-Amino-2-naphthol-4,6-disulfosäure, erhalten aus 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure mit Bisulfit, mit Salpetersäure (1,4) unterhalb 15° (M. BÖNIGER, *B.* **27**, 3052).

Verwendung für Brillantalizarinblau G, R und Indochromogen S.

Literatur: H. E. FIERZ, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, III, Berlin 1924. – G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers. Bearbeitet von E. FERBER, Bd. I, Braunschweig 1926. – Farbstofftabellen. Berlin 1923. – E. J. VAN DER KAM, Naphthalinderivate. Haag 1927 (Neubearbeitung von F. REVERDIN und E. NOELTING bzw. H. FULDA, Sur la constitution de la Naphtaline et de ses dérivès 1894). – E. TÄUBER und R. NORMANN, Die Derivate des Naphthalins. Berlin 1896. – H. WICHELHAUS, Sulfurieren, Alkalischmelzen der Sulfosäuren, Esterifizieren. Leipzig 1911. – H. TH. BUCHERER, Lehrbuch der Farbenchemie. Leipzig 1914. – J. C. CAIN, The Manufacture of Intermediate Products for Dyes, London 1918. *A. Krebser.*

Naphthalinfarbstoffe sind saure Wollfarbstoffe, so Naphthalin-blau B (*I. G.*), -gelb (*Geigy*) gleich Martiusgelb, Bd. **VII**, 484, und -grün V (*I. G.*) gleich Eriogrün B, Bd. **IV**, 615; über die Konstitution s. F. FRISCH, *Helv. chim. Acta* **13**, 768. *Ristenpart.*

Naphthaminfarbstoffe (*I. G.*) sind substantive Baumwollfarbstoffe für Baumwolle, Seide, Halbwolle und Halbseide.

Naphthaminbraun D 3 G und D 5 G, 1906; 4 G extra, 1911, ist besonders reines Kongobraun G, Bd. **VI**, 734. Naphthaminechtbordeaux BG, 1912, sehr säure- und gut lichtecht, und BR. *Ristenpart.*

Naphthensäuren nennt man nach MARKOWNIKOW die im Roherdöl vorhandenen bzw. bei seiner Raffination entstehenden gesättigten Säuren der Formel $C_nH_{2n-1}\cdot CO_2H$ oder $C_nH_{2n-2}O_2$. Sie finden sich weit verbreitet im rohen Erdöl, u. zw. in alten, lange mit Luft in Berührung gewesenen Ölen in größerer Menge als in frischen, eine Tatsache, mit der in Einklang steht, daß entsäuerte Öle an der Luft wieder sauer werden und daß sich aus Erdöl durch Behandlung mit Luft bei Gegenwart von Natronlauge Säuren bilden. Die relative Menge der Naphthensäuren in den Ölen ist sehr verschieden. Die rumänischen Öle scheinen den höchsten Gehalt aufzuweisen, demnächst die russischen und galizischen. Der Säuregehalt der verschiedenen Rohölsorten schwankt nach NAPHTHALI (s. Literatur) zwischen 0,07 und 2,4%. ZELINSKY (*B.* **57**, 52) konnte dagegen aus Balachany-Rohöl nur 0,0048% reine Naphthensäuren isolieren. In den amerikanischen Ölen sind sie nicht enthalten. Über die Konstitution der Naphthensäure herrscht noch Unklarheit. Auf Grund der Arbeiten von ASCHAN, MARKOWNIKOW und ZELINSKY scheint hervorzugehen, daß die niederen Glieder der Gruppe von C_5–C_{11} die Carboxylgruppe – sie können in Ester, Amide u. s. w. übergeführt werden – sowie den Tetra-, Penta- und Heptamethylenring enthalten.

Eigenschaften. Das Gemisch der gereinigten Naphthensäuren bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von charakteristischem, unangenehmem Geruch, der bei den höhermolekularen Säuren schwächer hervortritt, um in den höchstmolekularen fast völlig zu verschwinden. Die niedrigsten Säuren sind leicht flüssig, die höchsten zähe und fest. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig und destillieren von etwa 200–300° unzersetzt über. Das *spez. Gew.* ist wenig unter 1 und sinkt mit steigendem Molekulargewicht. Im Wasser sind die Säuren unlöslich. Handelsnaphthensäuren von GEBR. NOBEL, Baku, zeigten folgende Konstanten (E. PYHÄLÄ, *Chem. Ztg.* **36**,869 [1912]);

D^{15}	0,9650	0,9513	0,9418
Säurezahl	255,2	170,0	136,0
Viscosität bei 30°	4,23	15,0	18,9° ENGLER

In 94%iger Schwefelsäure lösen sich die Naphthensäuren glatt auf (F. SCHULZ, *Chem.-Ztg.* **32**, 772 [1908]) und werden durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von Fullererde werden sie zum Teil so fest adsorbiert, daß sie nur durch Äther, nicht aber durch Benzin, der Erde wieder entzogen werden können (L. GUREWITSCH, *Ztschr. physikal. Chem.* **87**, 323 [1914]; *Petroleum* 8, 65 [1912]). Sie wirken stark antiseptisch und sind die Ursache der Giftigkeit des Masuts, Petroleums, Schmieröls u. s. w. für Fische, Frösche, Krebse und andere Lebewesen (J. KUPZIS, *Pharmaz. Zentralhalle* **43**, 217 [1902]). Als ausgesprochene Säuren zersetzen die Naphthensäuren Carbonate, greifen Blei und Zink stark, Eisen wenig und Aluminium nicht an. Gegen alkalische Permanganatlösung sind sie sehr beständig. Weiteres über Eigenschaften s. BUDOWSKI und NAPHTHALI (Literatur).

Die Alkalisalze der Naphthensäuren haben die Konsistenz von Schmierseifen und sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz wird von Wasser und Alkohol relativ weniger als die gewöhnlichen Seifen hydrolytisch gespalten. Es hat ein größeres Emulgierungsvermögen als Talgseife. Die Bariumsalze sind honigartig, Bleisalz klebrig, ätherlöslich, Silbersalz fest, amorph, Aluminiumsalz sehr wenig löslich, Kupfersalz tiefgrün, mit grüner Farbe in Benzin und Petroleum löslich (K. CHARITSCHKOW; *Chem. Ztrbl.* **1898**, I, 1191; *Seifensieder-Ztg.* **1907**, 509). Das Ferrosalz ist in Benzin und Ligroin unlöslich, das Ferrisalz mit brauner Farbe löslich (E. PYHÄLÄ, *Chem.-Ztg.* **36**, 869 [1912]; J. J. LUTSCHINSKY, ebenda **35**, 1204 [1911]).

Darstellung. Aus Rohölen, die relativ viel Naphthensäuren enthalten, wie z. B. das rumänische Erdöl, gewinnt man die Säuren durch Ausziehen mit Alkali vor der weiteren üblichen Verarbeitung. Die daraus mit Schwefelsäure abgeschiedenen Naphthensäuren sind nur schwach riechend zum Unterschied von den Produkten, die aus Erdöldestillaten, die vorher mit *konz.* Schwefelsäure gereinigt wurden (Bd. V, 530), durch Waschen mit Natronlauge entstehen. Die im Handel befindlichen Säuren sind zum Teil nach der ersten Methode gewonnen. Die alkalische Lauge wird eingedampft, naphthensaures Natrium mit Kochsalz ausgefällt, mit Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure destilliert. Für die weitere Reinigung sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen, jedoch scheint es bis jetzt nicht gelungen zu sein, auf technisch einfache Weise den unangenehmen intensiven Geruch, der besonders den niedrig siedenden Säuren zukommt, zu beseitigen. Man dampft die Lauge unter Zusatz von Kochsalz ein, bis sich die Natriumsalze abscheiden. Sie werden dann vom Salzwasser getrennt und weiter eingedampft, bis sie Schmierseifenkonsistenz angenommen haben.

Es ist vorgeschlagen, den Geruch zu beseitigen durch Behandlung mit Permanganat (H. BREDA, *D. R. P.* 179 564) oder nitrosen Gasen, Halogenen u. s. w. (ERDÖL-VERWERTUNGS-A.-G., *D. R. P.* 305 771). K. THIEME (*D. R. P.* 341 654) behandelt die Kalkseifen der Naphthensäuren mit überhitztem Dampf. W. SCHRAUTH (*D. R. P.* 390 847) läßt auf die rohen Naphthensäuren Formaldehyd einwirken, behandelt dann mit Dampf und destilliert im Vakuum. JAGER G. M. B. H. behandelt die Säuren im *D. R. P.* 408 663 erst mit Reduktions- und dann mit Oxydationsmitteln. Von Neutralstoffen kann man die Naphthensäuren durch Behandlung mit Anilin befreien. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere isoliert wird. Sie zerfällt bei der Destillation in Anilin und reine Naphthensäure (98–99%ig) (H. BAUER, *D. R. P.* 302 210).

Analytisches Die Handelssäuren sind nur zum Teil leidlich rein. Sie enthalten manchmal bis 20% Unverseifbares (Mineralöl), das ihre Säurezahl herabdrückt, ferner oft Natriumsalze, die in gleichem Sinn wirken. Geruch, Farbe und Säurezahl dienen zur Bewertung. Zum Nachweis von Naphthensäuren in Seifen eignet sich das Kupfersalz, das in Benzin löslich ist (Unterschied von Fettsäuren) (CHARITSCHKOW, *Chem. Rev. Fett- & Harz-Ind.* **16**, 110 [1909]; *Chem.-Ztg.* **35**, 463 [1911]). Eisenchlorid gibt ferner, mit der Lösung der Naphthensäure und Petroläther geschüttelt, eine braune Petrolätherlösung, was gewöhnliche Seife (außer Harzseife) nicht tut. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal gibt schließlich das Magnesiumsalz, weil es in kochendem Wasser im Gegensatz zu fettsaurer Magnesia etwas löslich ist. Fällt man also eine kochende Seifenlösung mit Magnesiumchlorid und säuert das Filtrat an, so deutet eine weiße Abscheidung auf Naphthensäuren hin (J. DAVIDSOHN, *Seifensieder-Ztg.* 35, 1552 [1909]).

Verwendung. Hauptverwendung findet naphthensaures Natrium als Zusatz zur Seife. Es hat starke Schaum- und Waschkraft und eine gewisse Desinfektionswirkung, störend wirkt aber der unangenehme Geruch (J. DAVIDSOHN, *Seifen-*

sieder-Ztg. **36**, 1552, 1590 [1909]). Die Calciumseifen der Naphthensäuren finden in Mischung mit Spindelöl als konsistente Fette Verwendung (DAVIDSOHN, ebenda **1923**, 37). Des weiteren dienen die Naphthensäuren in beschränktem Maße zur Herstellung von Putz- und Schmiermitteln (s. d. Bd. **VIII**), Bohrölen, wasserlöslichen Ölen u. s. w. Die Kupfer- und Zinksalze sind zur Holzkonservierung (Eisenbahnschwellen) empfohlen worden, die Salze der Schwermetalle als Zusatz zu Schiffsbodenfarben (BURSTIN, *D. R. P.* 319 199). Die Herstellung der Sikkative aus Naphthensäuren und *Cr*- bzw. *Al*-Verbindungen ist von G. RUTH und ASSER (*D. R. P.* 327 374/5, 327 913) angegeben. Technische Bedeutung hat anscheinend die in den *D. R. P.* 352 356, 395 646 der JÄGER G. M. B. H. beschriebene Herstellung von Leinölfirnissen aus naphthensauren Salzen und Leinöl. Diese Produkte sind als Saligen-Trockenstoffe (*I. G.*) im Handel (*Chem.-Ztg.* **1928**, 859; **1929**, 160).

Literatur: O. ASCHAN, Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905. — J. BUDOWSKI, Die Naphthensäuren. Berlin 1922. — N. CHERCHEFFSKY, Les acides du Naphta et leurs applications. Paris 1910. — C. ENGLER und H. v. HÖFER, Das Erdöl. Leipzig 1913. — L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. 2. Aufl. Berlin 1924. — M. NAPHTHALI, Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Stuttgart 1927.

F. Ullmann (G. Cohn).

Naphthionsäure, Naphthochinon s. Naphthalinabkömmlinge Bd. **VII**, 788.

Naphthochromfarbstoffe (*Ciba*) sind Triphenylmethan-Beizenfarbstoffe von hervorragender Reinheit, sehr guter Walk- und Pottingechtheit und für ihre lebhaften Farben genügender Lichtechtheit. Sie leiten sich von der 1,2-Oxynaphthoësäure ab. Sie werden besonders auf Wollstoff gefärbt und nachgechromt. Sie werden gern zum Schönen anderer Beizenfarbstoffe verwendet. Hierher gehören Naphthochrom-azurin B, -blau B, BN wird nach *D. R. P.* 356 772 aus 1,2-Oxynaphthoësäure mittels Tetrachlorkohlenstoffs hergestellt (*Fierz* 269), -cyanin R, -grün G, wird aus 2 *Mol.* 1,2-Oxynaphthoësäure in Natronlauge und Benzotrichlorid unter Mitwirkung von Kupfer kondensiert (*Fierz*, 241).

Blau BN

Grün G

Naphthogenblau RR und 4 R (*I. G.*) sind blaue Entwicklungsfarbstoffe (mit β-Naphthol) von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit für Baumwolle. Sie lassen sich mit Rongalit gut ätzen. 2 R ist der Trisazofarbstoff 2,4,8-Naphthylamindisulfosäure-azo-1-naphthylamin-azo-1,6-naphthylaminsulfosäure-azo-kresidin nach *D. R. P.* 163 321 von *Cassella* (*Fierz* 160).

Ristenpart.

Naphthol und Abkömmlinge s. Naphthalinabkömmlinge, Bd. **VII**, 788.

Naphthol AS (*I. G.*) ist 2,3-Oxynaphthoësäureanilid. Es wurde 1914 von *Griesheim* zum Grundieren der Baumwolle an Stelle von β-Naphthol vorgeschlagen, um weiterhin mit Diazobasen gekuppelt zu werden (Naphtholrot). Da es im Gegensatz zu β-Naphthol substantiven Charakter hat (H. GÜRTLER, *Melliands Textilber.* **1924**, 378), braucht die Grundierung vor der Entwicklung nicht getrocknet zu werden. Dies geschieht nur, wenn auf Reibechtheit besonderer Wert gelegt wird. Die so auf der Faser erzeugten Rot sind so licht- und waschecht, daß die Färbung mit Naphthol AS und Echtrot 3 GL Base spezial (2-Nitro-4-chloranilin) von der *I. G.* als indanthrenecht und gleichwertig mit Türkischrot anerkannt worden ist; s. auch Bd. **III**, 798. Später hat *Griesheim* noch andere Naphthole in den Handel gebracht (Leipz. Monatsschr. Textilind. **1925**, 21). Zu den Bd. **II**, 45, aufgeführten kommen noch

neuerdings folgende Marken: Naphthol AS-BG, AS-BR, AS-E, AS-OL. Viele Naphthol-AS-Färbungen sind auch chlor-, alkali- und säureecht sowie mercerisier- und überfärbeecht. Manche sind natronlaugekochecht und halten eine schwache Druckbeuche aus. Das Gelb aus Naphthol AS-G darf sogar unter Druck gebeucht werden. Über die Ätzbarkeit s. Bd. **III**, 814, über die Färbeverfahren Bd. **V**, 59. *Ristenpart.*

Naphtholblauschwarz (*Geigy*), S (*I. G.*) ist gleich Agalmaschwarz (Bd. **I**, 181). *Ristenpart.*

Naphtholgelb S (*Ciba, Durand, Geigy, I. G., Sandoz*) 1879 von CARO erfunden, ist das Kalium- oder Natriumsalz der 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosäure. Das Kaliumsalz krystallisiert mit $1^1/_2$, das Natriumsalz mit 3 *Mol.* Wasser. Nach *D. R. P.* 10785, 20716 (*Friedländer* **1**, 327, 330; *Möhlau-Bucherer*, S. 118) wird 1-Naphthol-2,4,7-trisulfosäure oder 1-Naphthol-4,7- oder -2,7-disulfosäure nitriert. Das gelbe Pulver verbrennt unter Funkensprühen und färbt Wolle und Seide lebhaft und gut gleich, allerdings wenig licht- und waschecht. *Ristenpart.*

Naphtholgrün B (*I. G.*) ist gleich Grün PL (Bd. **VI**, 83). *Ristenpart.*

Naphtholrot B (*Geigy*) ist ein saurer Azofarbstoff für Wolle und Seide, der gut gleich färbt; S (*I. G.*) entspricht Echtrot E (Bd. **IV**, 102). *Ristenpart.*

Naphtholschwarz BG *konz.* für Druck und BGN *konz.* für Druck (*I. G.*) sind saure Azofarbstoffe vom Charakter der Carbonschwarz B, 3 B, Bd. **III**, 108, in besonders feiner Verteilung. *Ristenpart.*

Naphthomelan SB (*I. G.*) ist das 1905 von R. BOHN erfundene Naphthopurpurin. Nach *D. R. P.* 167641 wird Naphthazarin mit mehr als 2 *Mol.* *NaOH* gekocht, bis die blaue Farbe der Lösung in Fuchsinrot umgeschlagen ist, und mit Natriumbisulfit behandelt. Dient als Nachchromungsfarbstoff für Wolle und mit Chromacetat im Kattundruck. *Ristenpart.*

Naphthylamine und Abkömmlinge s. Naphthalinabkömmlinge, Bd. **VII**, 788.

Naphthylaminfarbstoffe sind saure Woll- und Seidenfarbstoffe. Von *Geigy* sind die Marken D, V, VE, Azofarbstoffe. Von der *I. G.* sind: Naphthylaminblauschwarz 5 B, Naphthylaminbraun gleich Chrombraun RO (Bd. **III**, 399). Naphthylaminschwarz 4 B (*I. G.*) ist der 1888 von WEINBERG erfundene Disazofarbstoff aus 1-Naphthylamin-3,6-disulfosäure-azo-1-naphthylamin und 1-Naphthylamin. *D. R. P.* 39029 und 50907. Licht-, wasch- und reibechtes Schwarz. Die vielen anderen im Handel befindlichen Marken sind Mischungen, z. B. 4 BK, 1904; 4 BN, 6 B, EFF, ESN, 1905; HWN; S. *Ristenpart.*

Naphthylblauschwarz N (*I. G.*) ist der sekundäre Disazofarbstoff aus 1-Naphthylamin-4,6-disulfosäure, 1-Naphthylamin und Aminonaphtholäthyläther; färbt Wolle in essigsaurem, mit Schwefelsäure zu erschöpfendem Bade gut licht- und waschecht. Gern als Kombinationsschwarz mit Blauholz, Eisen- und Kupfervitriol und Oxalsäure. Deckt in Wollseidenstoffen beide Fasern gleich gut.

Narcein s. Opiumalkaloide.

Narcophin (*Boehringer*) wird nach *D. R. P.* 254502 hergestellt, indem Mekonsäure in Alkohol gelöst und nacheinander Morphin und Narkotin zugefügt werden. Die filtrierte Lösung wird mit Äther gefällt, wodurch das mekonsaure

Morphin-Narkotin einheitlich ausfällt. Im Opium sind beide Alkaloide an die Mekonsäure gebunden. In Wasser und heißem Alkohol leicht löslich. Gelblichweiße Krystallmasse. Enthält etwa 38% Morphin und wird wie dieses subcutan und innerlich gegeben. Anwendung als Analgeticum und Sedativum. Tabletten zu 0,015 *g*; in Ampullen zu 1 cm^3 einer 3%igen Lösung. *Dohrn.*

Narcylen s. Bd. I, 154.

Nasan (H. BAUER & Co., Berlin) enthält Borsäure, Menthol und Benzoesäureäthylester, als Schnupfenprophylaxe in Prisenform. *Dohrn.*

Nateina (HAGEDA, A. G., Berlin) ist ein Gemisch aus A-, B-, C- und D-Vitamin, das in Spanien hergestellt wird. *Dohrn.*

Natrium, *Na*, Atomgewicht 23,0, metallisches Element von silberähnlicher Farbe der einwertigen Alkalimetallgruppe, ist bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, schmilzt bei 97,6°, siedet nach RUFF und JOHANNSEN (*B.* 38, 3601 ff. [1905]) bei 877,5° (Kp_2 418°). *Spez. Gew.* 0,97 bei Zimmertemperatur und 0,93 im geschmolzenen Zustande; die Volumveränderung beim Schmelzen beträgt 2–2,5%; Schmelzwärme 27,3 *Cal./g.* Spezifische Wärme 0,259 zwischen –191 bis +18°. Natrium ist ein guter Wärmeleiter; die Leitfähigkeit ist 0,365 des Silbers. Dem entspricht auch die elektrische Leitfähigkeit; sie ist 0,374 des Silbers. Der Dampf ist in einer Wasserstoffatmosphäre in dünnen Schichten farblos, in dicken violett oder schwarz. An trockener Luft verbrennt Natrium nahe seinem Siedepunkt zu Natriumsuperoxyd und Natriumoxyd unter Ausstrahlung eines starken, weißen Lichtes; an feuchter Luft wird es sofort zu Natriumhydroxyd oxydiert; es überzieht sich daher auch im frisch bereiteten Zustande rasch mit einer grauen Kruste. Kleinere Mengen hebt man deswegen unter Petroleum auf, größere, fest eingepackt, in luftdicht verlöteten Behältern. Auf Wasser schmilzt Natrium zu rasch hin und her schießenden Kugeln, die, gehemmt, unter Entzündung des bei der Wasserzersetzung entstehenden Wasserstoffs heftig explodieren können. Von Wasserdampf wird es unter Aufglühen oxydiert. Mit Stickstoff verbindet es sich erst beim Erhitzen, ebenso mit Wasserstoff zu *NaH*. Mit Schwefel verbindet sich Natrium schon bei gelindem Erwärmen. Mit trockenem Chlorgas erfolgt erst in der Hitze Vereinigung, dann aber unter großer Wärme- und Lichtentwicklung. Brom wirkt unter 200° nicht auf Natrium, mit Jod läßt es sich zusammenschmelzen. Die Mischungen sind aber stoßempfindlich. Mit trockenem *NO* und NO_2, ebenso mit *CO* und CO_2 oxydiert sich Natrium beim Erhitzen, mit letzterem unter Kohlenstoffabscheidung oder Bildung von Natriumoxalat. Mit Ammoniak entsteht Natriumamid, s. d. Schwefelkohlenstoff greift bereits in der Kälte an. Verdünnte, wässerige Säuren reagieren mit Natrium noch lebhafter als Wasser; *konz.* Schwefelsäure wirkt weniger stark. Oxyde, Hydroxyde, Sulfide und Salze der Schwermetalle in trockenem Zustande werden von Natrium in der Hitze unter Metallabscheidung reduziert, ebenso Borsäure, Kieselsäure und Silicate; daher werden Glas, Porzellan bei höherer Temperatur von Natrium angegriffen. Auch Aluminiumsalze, wie Chlorid, Fluorid (Kryolith), werden in der Schmelzhitze von Natrium zersetzt, ein Verhalten, das früher zur Herstellung des Aluminiums benutzt worden ist.

Na gibt mit vielen Metallen mehr oder weniger innige, zum Teil atomar konstituierte Legierungen, so mit *K, Li, Mg, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl, Zn, Cd, Ag, Au, Hg.* Sie besitzen je nach ihrem Gehalt an Natrium eine größere oder geringere Neigung zur Umsetzung mit Wasser, sind daher für mechanisch-technische Zwecke nicht zu gebrauchen; wohl aber werden sie nicht selten, insbesondere die Amalgame und das Zinknatrium, für Reduktionen verwendet. Die Blei- und Quecksilberlegierungen spielen eine wichtige Rolle bei einigen Methoden der technischen Elektrolyse der Natriumverbindungen, wo sie vorübergehend entstehen und durch anodische Zerlegung entweder zur Herstellung anderer Natriumverbindungen oder von Natrium selbst (s. u.) dienen.

Geschichtliches. Natrium wurde zuerst 1807, wie Kalium, von DAVY in kleinen Kügelchen erhalten, als er in einer Platinschale angefeuchtetes Natriumhydroxyd mit einem als negativer Pol einer starken VOLTAschen Saule dienenden Platindraht berührte, wahrend die Platinschale mit dem andern Pol verbunden war. In den darauffolgenden Jahrzehnten beschäftigte man sich hauptsächlich mit der Herstellung des Kaliums; doch stellten bereits GAY-LUSSAC und THÉNARD Natrium durch Glühen von Ätznatron mit Eisen her; aber erst ST. CLAIRE-DEVILLE, der es an Stelle von Kalium für die Aluminiumgewinnung aus Kryolith verwendete, gelang eine befriedigende, fabrikmäßige Herstellung des Metalls (s. ST.-CLAIRE-DEVILLE, De L'Aluminium, Paris 1859; *Ann. Chim.* [3] **46**, 415), indem er anfangs Ätznatron, dem etwas Ätzkali und Kreide beigemengt war, mit Eisendrehspänen in eisernen Retorten (Quecksilberversandflaschen), später eine Mischung von calcinierter Soda mit Steinkohle und Kreide in eisernen, mit Ton beschlagenen Retorten erhitzte und die entstehenden Metalldampfe in einer gekühlten Vorlage auffing (Gestehungskosten fur 1 *kg* Natrium 1856 7 Fr). So wurde bis in den Ausgang der Achtzigerjahre in den französischen Aluminiumfabriken, zuletzt noch in Salindres, das benotigte Natrium erzeugt. 1886 hatten jedoch CASTNER (*D. R. P.* 40415) und unabhängig von ihm NETTO zusammen mit SALAMON (*D. R. P.* 45105 und 52555) Verfahren aufgefunden, die den Preis des Natriums wesentlich herabzusetzen gestatteten. Beide benutzten geschmolzenes Atznatron, welches CASTNER mit Eisencarbid, NETTO durch Überlaufen über gluhenden Koks zersetzte. In dieser Zeit begannen jedoch auch, begünstigt durch die Erfindung brauchbarer Gleichstromdynamomaschinen und angeregt durch die gleichzeitig auf verschiedenen Gebieten, vor allem in der Aluminiumherstellung, einsetzenden Versuche elektrolytischer Zersetzungen, die Versuche zur elektrolytischen Herstellung des Natriums aus seinen schmelzflüssigen Verbindungen. Die Elektrolyse der wasserigen Lösung konnte wegen der energischen wasserzersetzenden Eigenschaften des Natriums nicht in Betracht kommen. Zwar hatte bereits 1848 LINNEMANN die Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumcyanids versucht und WATT 1851 die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride vorgeschlagen, wegen der damals aber noch allzu hohen Kosten der elektrischen Energie (sie mußte von Zink-Kohle-Elementen geliefert werden) jedoch ohne weiteren Erfolg. Es ist einleuchtend, daß man zunächst von dem leicht und billig zu beschaffenden Natriumchlorid auszugehen versuchte. Viele Forscher beschäftigten sich um diese Zeit mit der Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums, vor allem GRABAU und BORCHERS mit A. FISCHER (s. BORCHERS, Electrometallurgie **1903**, 50 f.), ohne jedoch die konstruktiven Schwierigkeiten, die sich aus der hohen Temperatur und den Eigenschaften der Zersetzungsprodukte ergaben, wirtschaftlich befriedigend lösen zu können. Erst in neuerer Zeit ist es der *Ciba* sowie DOWNS gelungen, betriebsichere Zellen herzustellen.

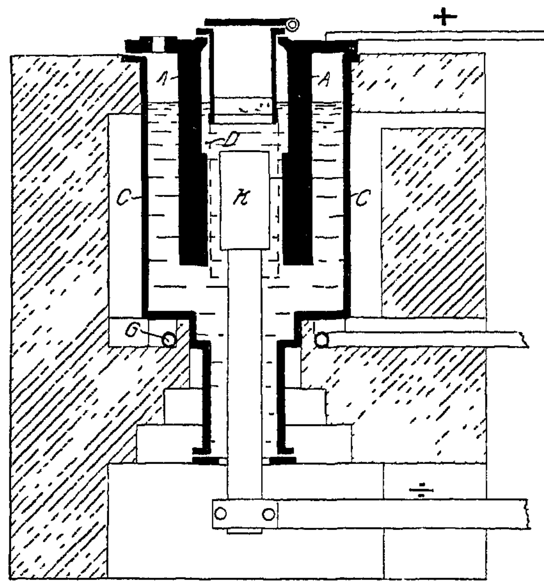


Abb. 316. Schmelzelektrolyse von Ätznatron nach CASTNER.

Auch hier ging nun wieder CASTNER bahnbrechend und erfolgreich vor, indem er das viel niedriger schmelzende und keine zerstörenden Zersetzungsprodukte liefernde Natriumhydroxyd als Elektrolyten nahm. Er stellte es sich dar durch Elektrolyse einer wässerigen Chlornatriumlösung unter Anwendung einer Quecksilberkathode, die das entstehende Natrium aufnimmt und so vor der Zersetzung schützt (s. Bd. **III**, 269). Anfänglich beschäftigte viele der Gedanke, auf diesem Wege unmittelbar Natrium mittels Amalgams herzustellen; es zeigte sich aber, daß das Quecksilber nur kleine Mengen Natrium (0,5 bis höchstens 1,5%) aufzunehmen vermag, deren Trennung vom Quecksilber viel zu schwierig und teuer kommen würde. CASTNERs Apparat für die Schmelzelektrolyse von Ätznatron (*D. R. P.* 58121; Abb. 316) besteht aus einem zylindrischen gußeisernen Kessel *C* mit einem zentralen Rohrfortsatz nach unten, durch den isoliert die Kathode, ein Eisenstab, hochgeführt ist, der oben, soweit er von der zylindrischen Kohlenanode umschlossen ist, einen breiteren zylindrischen Kopf trägt. Der Kessel ist seitlich und unten heizbar (*G*). Der Kopfteil *K* der Kathode wird von einem frei von oben in das Bad hereinhängenden, von dem Kessel *C* gut isolierten Zylinder, der einen weit herabhängenden Drahtnetzzylinder *D* trägt, umgeben, wodurch das sich an und über der Kathode sammelnde Metall vom Übertritt nach dem umschließenden Anodenzylinder *A*, der auch aus Eisenblech bestehen kann, abgehalten werden soll. Der Elektrolyt reicht über die Kathode hinaus. In dem unteren Rohrfortsatz erstarrt die Schmelze und bildet so einen natürlichen Abschluß. Das sich oben sammelnde Metall wird mit eisernen Sieblöffeln, die die leichtflüssigere Schmelze ablaufen lassen, das Metall aber zurückhalten, abgeschöpft, durch Umschmelzen und Ausgießen in eiserne Formen rein gewonnen und unter Steinöl aufbewahrt. Im Betriebe werden 12–20 Tiegel hintereinandergeschaltet und für jede Reihe mit 500 *Amp.* bei 110 *V* gespeist. Die Ausbeute wird zu 70% angegeben. Die Temperatur des Bades soll während der Elektrolyse 330° (310° ist der *Schmelzp.* des Ätznatrons) nicht überschreiten

CASTNERs Verfahren und Apparat wurden in der Folge noch mehrmals abgeändert, sie sind aber bis heute noch die wichtigsten geblieben. RATHENAU und SUTER empfahlen z. B. (*D. R. P.*

96672) die sog. „Berührungselektroden", gebogene Kupferbleche mit federnder, gleichzeitig als Stromzuführung dienender Aufhängung, die eben die Schmelzoberfläche berühren, wodurch ein rascheres Abkühlen des Metalls herbeigeführt und dessen Verteilung in der Schmelze verhindert werden sollte. Derselbe Gedanke liegt der Kathodenanordnung der ALUMINIUM-INDUSTRIE-A.-G., Neuhausen (*E. P.* 21 027 [1896]; *A. P.* 589 523 u. a.; s. auch *Ztschr. Elektrochem.* 4, 369 [1898]) zugrunde. Ihr Apparat selbst besteht jedoch aus einer großen, flachen, gußeisernen, beheizten Pfanne mit längsgestreckten, abwechselnd als Kathoden und Anoden ausgebildeten Eisenschienen, von denen die Kathoden mit abgerundeten Unterkanten eben die Schmelze berühren, die tiefer eintauchenden Anoden aber in einen nach unten offenen schmalen Blechkasten eingeschlossen sind. Weitere Ausbildungen sind angegeben von BECKER (*D. R. P.* 104 955; s. auch dessen Elektrometallurgie der Alkalimetalle 1903) und im Verfolg dessen von den USINES DE RIOUPÉROUX, Isères (*F. P.* 334 229 und 390 596), ferner von HULIN, dessen Zelle von der SOC. D'ELECTROCHIMIE verwendet wird (*D. R. P.* 224 852, 224 853 und 229 325; *Ztschr. angew. Chem.* **1910**, 2285). Beide arbeiten mit von oben eintauchender, mehrfach geteilter Kathode. HULIN verwendet keine Drahtnetzdiaphragmen. Nach LOISEL und NACIVET (*D. R. P.* 272 447, *Ztschr. Elektrochem.* **1915**, 518) wird durch regelmäßigen, zeitweiligen Wechsel der Stromrichtung eine Reinigung der Kathoden erreicht, ein Verfahren, das tatsächlich in den HULIN-Anlagen betriebsmäßig angewendet wird. Inzwischen hatten auch wissenschaftliche Laboratorien die Vorgänge bei der Elektrolyse der Ätzalkalien zum Gegenstand ihrer Forschung gemacht, wie LE BLANC und seine Mitarbeiter (*Ztschr. Elektrochem.* **1902**, 697, 716, 817; **1904**, 568), V. HEVESY (*Ztschr. Elektrochem.* **1909**, 529), V. WARTBURG (Diss. München 1912). Es ergab sich dabei die Richtigkeit von CASTNERS Vorschrift der niederen Badtemperatur wegen der bei steigender Temperatur beträchtlichen Löslichkeit des Natriums in der Schmelze. Bei der Elektrolyse werden die Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' entladen, wobei letzteres Wasser unter Sauerstoffentwicklung bildet; das entstehende Natrium kann sich nun wieder einerseits mit dem in der Schmelze gelöst gebliebenen Wasser umsetzen oder mit dem Sauerstoff Oxyd und Superoxyd bilden. Es muß also die Lösung und Verteilung des Natriums in der Schmelze hintangehalten werden, z. B. durch niedrige Temperatur an der Kathode und eine zweckmäßig durch Abkühlen zu bildende starre Schmelzkruste zwischen Kathode und Anode an der Oberfläche des Bades sowie durch eine die Wasserverdampfung befördernde Temperatur an der Anode. Der zweiten dieser Forderungen suchte der ÖSTERREICHISCHE VEREIN FÜR CHEMISCHE UND METALLURGISCHE PRODUKTION in Aussig gerecht zu werden (*D. R. P.* 267 897; s. *Ztschr. Elektrochem.* **1913**, 460); der durch die Wasserbildung möglichen Schädigung will die *BASF* (*D. R. P.* 284 742) durch regelmäßige Zufuhr frischen, entwässerten Ätznatrons und Verdrängung des entstandenen wasserhaltigen begegnen. Von vielen weiteren Vorschlägen möge noch auf HULINS *D. R. P.* 419 309 und *E. P.* 284 678 sowie auf DANNEELS Untersuchungen über die Schmelzelektrolyse des Ätznatrons (*Ztschr. Elektrochem.* **1924**, 145 und *Chem. Apparatur* **13**, 90) hingewiesen sein.

Aber auch der Gedanke, die Elektrolyse des Chlornatriums technisch brauchbar zu gestalten und so die Herstellung des Ätznatrons zu umgehen und die Gestehungskosten des Natriums noch weiter zu verbilligen, wird weiter verfolgt. Das KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE, Nürnberg (*D. R. P.* 160 540), suchte, älteren Vorschlägen nachgehend, die Hindernisse zu überwinden durch Herabsetzung der Badtemperatur (durch Zusatz von Kaliumfluorid), andere durch Verhinderung der Vermischung der Elektrolysenprodukte mittels mechanischer Einrichtungen und Ausgestaltung des Apparats (übrigens auch für Hydroxydelektrolyse), so SCHEITLIN (*D. R. P.* 248 873; *Ztschr. Elektrochem.* **1913**, 270), der U-förmig ausgebildete Kathodenarme zwischen 2 konzentrischen Anodenzylindern aufhängt, und die SODIUM PROCESS CO. (*D. R. P.* 268 727; *Ztschr. Elektrochem.* **1915**, 515) durch Anordnung und Gestalt der Kathode, die *Ciba* (*D. R. P.* 236 804; *Ztschr. Elektrochem.* **1912**, 117) durch die Natur und Lage der Diaphragmen, VIRGINIA LABORATORY CO. und deren Mitarbeiter V. KÜGELGEN (vgl. z. B. *A. P.* 842 256, 1 007 897, 1 043 154, 1 092 178; *Ztschr. Elektrochem.* **1912**, 791), welche unter gleichzeitiger Erniedrigung der Badtemperatur die Überführung des Natriums nach der Anode durch die Bildung einer erstarrten Schicht an der Badoberfläche zwischen den hierzu besonders angeordneten und ausgestalteten Elektroden zu hindern suchen (s. Näheres unter Technische Herstellung), sowie ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*D. R. P.* 268 280; *Ztschr. Elektrochem.* **1915**, 517). Die *Scheideanstalt* (*D. R. P.* 291 240) und PFLEGER und OTT (*A. P.* 1 186 936/7) gehen auf den CASTNERschen Apparat zurück, was durch Anwendung von Zirkonmasse an den der Hitze und dem Angriff des Chlors und der Alkalien besonders ausgesetzten Teilen des Apparats ermöglicht werden soll. MCNITT (*D. R. P.* 281 951) will der Verflüchtigung des Natriums und damit zusammenhängenden Arbeitsverlusten durch Elektrolyse der Chlornatriumschmelze unter Druck entgegenwirken; nach dessen *D. R. R.* 432 514 soll die flüssige Schmelze mehrere elektrisch parallel geschaltete Bäder hintereinander durchlaufen, wobei sie dazwischen jeweils einer Wärmeregelung unterliegt.

Wieder andere suchten nach dem Vorgang HULINS (*D. R. P.* 79435) und VAUTINS (*D. R. P.* 81710) zunächst eine Bleilegierung herzustellen und hieraus, in Anwendung der für die wässerige Alkalichloridelektrolyse so bewährten Doppelzelle mit Quecksilberzwischenelektrode, in einer zweiten Zelle durch anodische Behandlung das Natrium abzuscheiden, zu welchem Zweck die beiden Zellen in einem Apparat so vereinigt werden, daß die Bleilegierung ständig nach der Sekundärzelle herüber-, das reine Blei ebenso ständig nach der Primärzelle zurückwandert. Während also hierbei in der Primärzelle Natriumchlorid zersetzt wird, dient in der Sekundärzelle ein leicht schmelzbarer Elektrolyt, wie Ätznatron, Natriumcyanid oder Natriumamid, lediglich als Überträger. Außer ACKER, der freilich nur die $NaOH$-Herstellung im Auge hatte, hat insbesondere ASHCROFT (z. B. *D. R. P.* 158 574, 256 563, 274 304; *A. P.* 1 161 585, 1 163 498; *E. P.* 1001, 1003 [1912]; *D. R. P.* 399 693 und 401 917; *A. P.* 1 545 383/4/5) diesen Gedanken durch unausgesetzte Um- und Durcharbeitung zähe, aber erfolglos verfolgt. MCNITT (*D. R. P.* 240 367; *A. P.* 959 785; *Ztschr. Elektrochem.* **1911**, 940; **1912**, 792) empfiehlt, das Natrium aus der Bleilegierung im Vakuum oder mittels Durchleitens indifferenter, gepreßter Gase abzudestillieren.

Nicht unerwähnt soll auch die Beobachtung von HAMBÜECHEN (Transactions of Amer. Elektrochem. Soc. **4**, 105) bleiben, der bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat mit Wechselstrom unter Anwendung von Aluminiumelektroden und einem gelochten Aluminiumdiaphragma eine Stromausbeute von 73% erzielte. Eine Zeitlang wurde auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumnitrat nach DARLING (*D. R. P.* 83097, 97166, 118178) Natrium gewonnen; Näheres hierüber s. Journal of the Franklin Institute **153**, 65 [1902].

Der Elektrolyse von Natriumcarbonat mit schmelzpunkterniedrigenden Zusätzen von Natrium- oder Kaliumchlorid und mit einer löslichen Kohlenanode, wobei das Natrium sich verflüchtigt und kondensiert wird, schreibt *Heyden* (*D. R. P.* 269712) eine besonders gute Ausbeute zu.

Auch die kaltflüssige Elektrolyse hat immer wieder zu Versuchen angereizt. Nach den Eigenschaften der Alkalimetalle kann hierbei die wässerige Lösung der Verbindungen nur zum Erfolg führen, wenn man das abgeschiedene Metall sofort an Quecksilber bindet. Man kann aber hiermit nur sehr niedrigprozentige Amalgame erhalten, die eine Verarbeitung auf Metall nicht lohnen. Man hat daher andere, gegen Natrium indifferente Lösungsmittel, wie flüssiges Ammoniak, Pyridin, Toluol, gewählt. Eine technische Verwendung hat diese Methode nicht gefunden.

Schließlich wurden, nachdem man neue Reduktionsmittel kennengelernt hatte, auch die rein chemischen Methoden wieder aufgenommen. So empfahl *Griesheim* mit ihrem Mitarbeiter SPECKETER u. a., unter Benutzung und Ausbildung eines Vorschlags von WOLFRAM (*D. R. P.* 101374), Natriumfluorid oder Natriumsulfid mit Calciumcarbid oder Natriumfluorid mit Aluminium zu zersetzen (*D. R. P.* 138368, 140737, 239106), eine Reaktion, die auch theoretisch von Interesse ist, weil andererseits Natrium aus Aluminiumfluoriden (Kryolith) Aluminium freimacht. HACKSPILL (*F. P.* 464469; *D. R. P.* 363735) will die Halogenide im Schmelzfuß mit Calcium, Calciumhydrür, Calciumcarbid oder Calciumsilicid unter Vakuum, BARTH (*D. R. P.* 258353) die Alkalichloride mit Metalloxyd und Kohle, also wohl einem Carbidbildungsgemisch, zersetzen, wobei dann ebenfalls Natrium abdestillieren soll. Die NITROGEN PRODUCTS COMP. (*D. R. P.* 277773) zerlegt die Cyanverbindung mit Eisen, Aluminium oder Magnesium bei 500–1200°, indem sie gleichzeitig zur Beförderung der Destillation einen Stickstoffstrom hindurchschickt; ähnlich geht auch BUCHER (*A. P.* 1079974) vor. LÖWENSTEIN endlich will (*D. R. P.* 259004) Alkalisilicate mit Silicium oder seinen Legierungen im elektrischer Ofen reduzieren. Die SOC. D'ELEKTROCHIMIE, DE L'ELECTROMÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉL. D'UGINE (*F. P.* 603875) erhitzt verschiedene Alkaliverbindungen ebenfalls im Hochvakuum mit Eisen über deren *Schmelzp.*, wobei das Alkalimetall, z. B. Natrium, abdestilliert. Diese und weitere Vorschläge zur Herstellung auf thermischem Wege haben z. Z. noch keine technische Bedeutung erlangt.

Technische Herstellung. Die meisten Natriumfabriken stellen heute noch Natrium durch Elektrolyse schmelzflüssigen Ätznatrons her. Verfahren und bauliche Ausgestaltung entsprechen im wesentlichen den Angaben CASTNERS. Doch wird auch die Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumchlorid mit unmittelbarer Natriumgewinnung in den Vereinigten Staaten und in 2 europäischen Fabriken ausgeführt. Die Elektrolyse mit Doppelzelle und flüssiger Bleizwischenelektrode nach ASHCROFT wird nicht fabrikmäßig verwendet.

Auf die 2 Methoden soll daher im nachstehenden noch etwas näher eingegangen werden.

A. Elektrolyse von schmelzflüssigem Ätznatron.

Hierüber hat B. NEUMANN ziemlich eingehende Angaben gemacht (*Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 65), denen im wesentlichen im nachstehenden gefolgt ist. Der ebenfalls von ihm mitgeteilte Apparat ist unter Benutzung von in Übereinstimmung mit seinen Angaben stehenden Ausmessungen in Abb. 317 dargestellt[1]. Er entspricht, wie der Vergleich mit Abb. 316 zeigt, bis auf einige Einzelheiten dem CASTNERschen Apparat (S. 860). Der äußere Behälter *B*, der von Gußeisen sein kann, ist größtenteils zylindrisch und verjüngt sich nach unten kegelstumpfartig, um einen Raum zum Absetzen von unlöslichen Verunreinigungen, wie Eisenoxyd, zu schaffen. Die Stromzuführung zur zylindrischen Kathode *K* geschieht ebenfalls von unten her durch den zentralen Fortsatz des Behälters, in dem auch erstarrte Schmelze als Abdichtung dient. Der Abstand des aus Nickel bestehenden Anodenzylinders *A* von der von ihm ganz umschlossenen Kathode ist der Spannungsersparnis halber gering. Die Betriebsspannung beträgt nach NEUMANN 4,5–5 *V*, die Kathodenstromdichte 1,5–2 *Amp./cm*². Der Apparat faßt nach NEUMANN 70 *kg*, bei größeren Apparaten 150 *kg* Schmelze. Für die Regelung der Temperatur, die nach dem Vorausgehenden möglichst wenig über dem *Schmelzp.* des Bades (bei reinem Natron 310°) sein sollte, infolge des Gehalts

[1] Der Maßstab ist hier wie bei CASTNERS Apparat etwa 1:20 und dürfte so den technisch gebrauchten Größenverhältnissen entsprechen.

des angewendeten technischen Natrons an Soda und Natriumchlorid aber niedriger liegt und durch Anreicherung an diesen Salzen noch weiter heruntergeht, ist der Elektrolysierbehälter in eine Feuerung eingebaut, die der Erfahrung gemäß eingestellt wird. Die Glocke *H*, in der sich das abgeschiedene Metall sammelt und von der auch der eiserne Trennungssiebzylinder *D* herabhängt, taucht etwa 5 *cm* tief in die Schmelze ein. Die Badhöhe wird durch Nachfüllen von schmelzflüssigem entwässerten Ätznatron stets auf gleicher Höhe erhalten. In der Glocke entwickelt sich wegen der im großen niemals vollständigen Entwässerung der Schmelze Wasserstoff, den man anzündet und herausbrennen läßt. Das Natrium wird aus der Glocke mit eisernen Sieblöffeln (von 1 *mm* Lochweite), die die leichtflüssige Schmelze, nicht aber das fester zusammenhaltende Natrium durchlassen, ausgeschöpft. Das Metall wird in eisernen Tiegeln umgeschmolzen, in gußeisernen Formen erstarren gelassen und dann in Blechbüchsen dicht aneinandergepackt, worauf diese verlötet werden und so für den Versand fertig sind. Da nach NEUMANN (*Ztschr. angew. Chem.* **1914**, 195 f.) die Stromausbeute von etwa 17% Natriumcarbonatgehalt der Schmelze an, im gleichen Schritt mit dem wiedersteigenden *Schmelzp.*, abnimmt und sich ferner die Verunreinigungen allmählich allzu störend anhäufen — äußerlich erkenntlich durch Schwarzwerden und Schäumen der Schmelze — muß das Bad von Zeit zu Zeit, in der Praxis etwa alle 2—3 Wochen, ausgeschöpft und erneuert werden. Wegen des unvermeidlichen Wassergehalts der Schmelze, auch durch Neubildung infolge der Elektrolyse, treten Knallgasbildung und fortwährend kleine Explosionen mit peitschenknallähnlichen Tönen auf. (Es ist zu beachten, daß die Ätznatronschmelze möglichst wasserfrei sowie frei von *Si, Fe, MgO, Cl* und *S* sein muß).

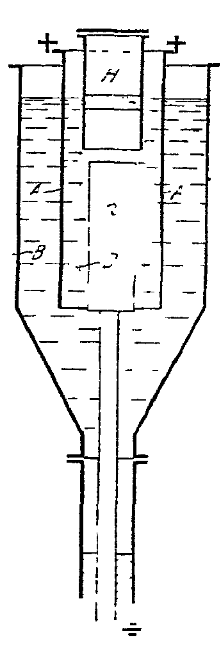


Abb. 317. Apparatur zur Herstellung von Natrium nach NEUMANN.

NEUMANN, der selbst mit seinem kleinen Versuchsapparat, allerdings bei aufmerksamer Regelung der Temperatur, eine durchschnittliche Stromausbeute von 50—55% erreicht hat, stellt für die Praxis nur 40% ein, so daß sich bei 5 *V* für 1 *kg* Natrium ein Energieaufwand von 14,54 *kWh* berechnen würde, glaubt aber, daß sich eine Ausbeute von 55% praktisch erzielen läßt, was einem Aufwand von 10,5 *kWh* für 1 *kg Na* entspräche. Als Ursachen von Störungen führt NEUMANN außerdem noch an: die Verstopfung des Schutzdrahtnetzes und die bei einem Kieselsäuregehalt des Natrons eintretende Krustenbildung in der Sammelglocke. Dies deutet darauf hin, daß die Vorschläge von HULIN (*D. R. P.* 224 852) betreffend Wechsel der Kathode und von LOISEL und NACIVET (*D. R. P.* 272 447) betreffend gelegentlichen Stromwechsel, beide in der Absicht, die krustenbildenden Verunreinigungen entweder ganz aus dem Bade zu entfernen oder, was wegen der ständigen Ergänzung des Bades wohl richtiger ist, von der Kathode abzustoßen, daß sie zu Boden sinken können, wohl praktische Verwendung finden, was allerdings eine Abänderung des Apparats dahin verlangt, daß die Kathode von oben einhängt und leicht auswechselbar ist. Die einzigen Abänderungen der CASTNER-Zelle, welche technisch verwendet werden, sind die Konstruktionen HULINS und diejenige des *Vereins* (Bd. **III**, 267).

Auch die von der *BASF* vorgeschlagene Verdrängung des wasserhaltig gewordenen Ätznatrons durch frisches, wasserfreies (*D. R. P.* 284 742) verlangt eine entsprechende Änderung der Apparatur.

B. Elektrolyse schmelzflüssigen Chloridgemisches.

Der Wunsch, das teure Ätznatron durch ein billiges Ausgangsmaterial zu ersetzen, dabei ein zweites Produkt, Chlorgas, bei der Elektrolyse zu gewinnen, hat die Versuche, Natrium aus geschmolzenem Kochsalz auf elektrolytischem Wege

abzuscheiden, niemals ruhen lassen. Jahrzehntelang blieben diese von vielen Seiten (s. geschichtlicher Teil) unternommenen Bemühungen erfolglos; die ersten technischen Resultate wurden von DANNEEL bei der LONZA und von KÜGELGEN bei der VIRGINIA ELECTROLYTIC CO. erzielt, ohne daß es aber zu einer regelmäßigen Fabrikation gekommen wäre. Erst die *Ciba* stellte ab 1910 Natrium im großen fabrikmäßig durch Elektrolyse geschmolzener Chloride her.

Aus reinem Kochsalz, das erst bei 800° schmilzt, läßt sich Natrium nicht mit technisch brauchbarer Ausbeute abscheiden. Um leichter schmelzbare Gemische herzustellen, in denen die Elektrolyse bei 610—650° durchgeführt werden kann, muß man ihm andere Chloride oder Fluoride beimengen; Calcium- und Kaliumverbindungen kommen neben Natriumfluorid dafür in erster Linie in Betracht; die Mischungsverhältnisse müssen aber so gewählt werden, daß sich dem abgeschiedenen Natrium nur ganz geringe Mengen Kalium oder Calcium, dem entwickelten Chlor nur Spuren von Fluor beimengen.

DANNEEL, der seine Versuche und Untersuchungen (*Ztschr. Elektrochem.* **11**, 209 [1905]; **30**, 145 [1924]) ausführlicher mitgeteilt hat und daselbst die zu überwindenden Schwierigkeiten in lebendiger Weise schildert, empfiehlt hierzu Elektrolyte mit 38% *Na*, 44% *Cl*, 6,5% *K*, 11,5% *F*. Bei größerem Kaliumzusatz steigt der Kaliumgehalt im abgeschiedenen Natrium über 0,5%, das Metall ist dann bröcklig, ein Fluorgehalt von mehr als 11% führt zur Abscheidung fluoridhaltigen Anodengases. Über die Details der von DANNEEL verwendeten Apparatur s. d.

Die *Ciba* verwendete zunächst Zellen, deren Bauart derjenigen der CASTNER-Zelle sehr verwandt waren (*D. R. P.* 236 804, *A. P.* 1 074 988), nur daß sie aus Mauerwerk hergestellt wurden. Wie bei CASTNER war die Kathode zentral angeordnet, und sie wurde durch ein zylindrisches Drahtnetzdiaphragma von der Anode getrennt. Im Laufe der Jahre hat die Bauart der Zellen einige Wandlungen durchgemacht.

Nach BILLITER (Die neueren Fortschritte der technischen Elektrolyse, Halle 1930) verwendet die *Ciba* (Erfinder LLUIB und STEINBRUCH) gegenwärtig Zellen, welche mit 6000 *Amp.* belastet werden. Sie haben rechteckige, neuerdings auch ovale Form, etwa 1 *m* Außenmaß, sind mit keramischem Material ausgefüttert, mit Eisenkathoden und mit Kohle- oder Graphitanoden ausgerüstet. Die Anlage umfaßte bis vor Kurzem 24 Zellen, deren Zahl gegenwärtig auf 50 erhöht wird; die Jahresproduktion wird dann 1200 *t Na* erreichen. Das Chlorgas wird durch Sammelorgane aus keramischem Material und durch Quarzrohre abgeführt, das Natrium wird in Sammelhauben aufgefangen, welche mit der Kathode nicht elektrisch verbunden sind. Jeder Elektrolyseur liefert in 24^h 88—90 *kg* Metall, die durchschnittliche Badspannung beträgt bei 1800 *Amp.* Stromdichte im Elektrolyten 9,5—10 *V*, die durchschnittliche Stromausbeute etwa 75%, auf umgeschmolzenes Metall gerechnet etwa 72%. Der Energieaufwand pro 1 *kg* Metall bewegt sich zwischen 14 und 16 *kWh*. Er ist also wenig von demjenigen verschieden, mit welchem man bei der Ätznatronelektrolyse zu rechnen hat, und da die Amortisationsquote der Bäder nicht groß ist, wird diese neue Gewinnungsmethode die bei weitem wirtschaftlichere. Wesentlich ist die Fernhaltung von Wasser und die richtige Zusammensetzung des Elektrolyten, die konstant erhalten werden muß, um die Durchführung der Elektrolyse bei etwa 620° zu ermöglichen.

Noch eleganter dürfte die Zellenkonstruktion DOWNS' sein, welche eine Fernhaltung des Wassers von der Elektrolysierzone mit den einfachsten Hilfsmitteln erreicht.

Zu diesem Zweck — wir folgen auch hier der Darstellung BILLITERS, l. c. — teilt er den Schmelzraum (Abb. 318) durch eine zweckmäßig geformte Sammelhaube *l* in 2 Teile, in einen Einfüllraum *b* und einen Elektrolysierraum *m*, *n*, der mit *e*, dem Schmelzraum, oder der Anode *A* zusammenhängt. Der Zellenkörper besteht aus einem eisernen, innen ausgekachelten Gefäß, durch dessen Wandungen einerseits die Eisenkathoden *K*, *K*, anderseits die Anode *A* aus künstlichem Graphit, letztere zentral durch den Boden, eingeführt sind. Kühlmanschetten umgeben die außen vorstehenden Elektrodenenden und bewirken deren gute Abdichtung durch erstarrtes Salz. Von der Haube *l*, deren unterer Rand zu einer nach unten offenen, nach oben geschlossenen, schwach geneigten Sammelrinne ausgebildet

ist, hängt ein Drahtnetzdiaphragma *g* herab, welches wie bei CASTNER isoliert zwischen den entgegengesetztpoligen Elektroden zu stehen kommt. Um die Elektrolyse in Gang zu bringen, wird zunächst Salzgemisch durch Widerstandserhitzung niedergeschmolzen, nach und nach weiter Salz zugefügt, bis man genügend Schmelze hat, daß man die Heizwiderstände entfernen und die weitere Erhitzung durch bloße Elektrolyse vornehmen kann. Man setzt dann die mit Sammelrinne, Drahtnetzdiaphragma und Ableitungsrohren *p*, *o* und *i* ausgerüstete Haube ein und kann das nunmehr sich abscheidende Natrium durch *f*, *p*, *o*, fortlaufend in ein Sammelgefäß *q* überführen, während das Chlorgas durch *e*–*i* abgeleitet wird. Sammelrinne, Haube und Ableitung für Chlor sind aus Eisen hergestellt, das bekanntlich gegen trockenes Chlor widerstandsfähig ist, während es von feuchtem Chlor sehr rasch angegriffen wird.

Durch Anordnung der Elektroden im Unterteil und durch die sinnvolle Gestaltung der Haube *l* verstand es DOWNS, alles zum Vorteil zu kehren: Die Zelle braucht nicht durch Deckel abgeschlossen zu werden, das Kochsalz wird in den oben offenen Schmelzraum *b* eingetragen, dessen größter Teil sich von selbst durch eine dünne Schmelzkruste abschließt, welche die Wärmestrahlung hemmt. Das nachgesetzte Salz gelangt nicht unmittelbar in die Elektrolysierzone, sondern ist gezwungen, außerhalb der weiten Sammelorgane *e*, *f* und wohl zur Hauptsache in einiger Entfernung von *e* herabzugleiten, ehe es in Kathodenumgebung gelangt, um das elektrolytisch zerlegte Kochsalz im Maße seines Aufbrauches zu ersetzen. Auf diesem Wege tritt es mit dem in *e* befindlichen, durch die aufsteigenden Gasblasen lebhaft bewegten heißen Elektrolyten in innigen Wärmeaustausch und wird vorgetrocknet, ehe es in die Elektrolysierzone gelangt. Die hohen Stromdichten, welche man bei der Schmelzelektrolyse anzuwenden gezwungen ist, bewirken, daß die Zirkulation der Schmelze im Innenraum sehr lebhaft und wirkungsvoll bleibt und eine rasche Wärmeübertragung durch die Blechwand der Haube vermittelt, gleichzeitig aber auch, daß die heißesten Teile der Schmelze rasch aus der Elektrolysierzone entfernt werden, ihren Wärmeüberschuß in nutzbringender Weise abgeben und selbsttätig immer kühlere, nach Möglichkeit entwässerte Schmelze in Elektrodennähe gelangen lassen. Das oben nachgesetzte Salz kommt niemals sofort in die Elektrolysierzone; selbst wenn es gelegentlich in gröberen Brocken herabfallen sollte, wird es durch *h* gehindert weiterzudringen, ehe es nicht erschmolzen und entwässert ist.

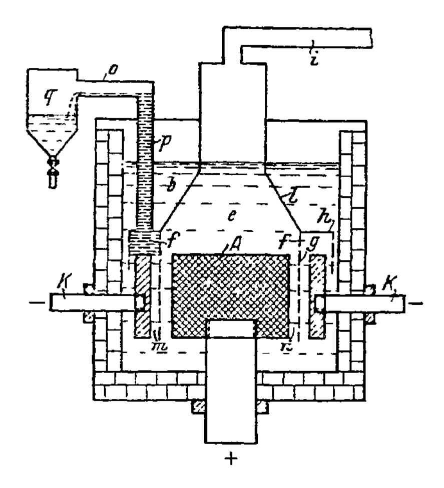


Abb. 318. DOWNS-Zelle zur Herstellung von Natrium.

Diese einfache Zellenkonstruktion ist so glücklich gewählt, daß sie selbst beim Auftreten unregelmäßiger Strömungen, welche durch lokale Stockungen u. dgl. doch manchmal vorkommen und etwas Natrium nach außen drücken können, größeren Schaden verhütet; denn auch dann kann keine feuchte Schmelze zwischen *A* und *K* gelangen. Es verbrennt nur etwas Natrium, das an die Schmelzoberfläche gelangt, ohne daß man (außer dem hierdurch bedingten kleinen Metallverlust) irgend eine bedenkliche Störung zu befürchten hat.

Die Anordnung der Elektroden im Unterteil der Zelle erleichtert auch das getrennte Auffangen des fortlaufend in Freiheit gesetzten Natriums, welches, von der Schmelze durch Wärmeaustausch flüssig gehalten, im Eisenrohr *p* aufsteigt und sich in *q* ansammelt. Die Temperatur dieses Sammelgefäßes bleibt hoch genug, daß das Leichtmetall auch hier nicht erstarrt und (gewöhnlich 2 mal am Tage) durch Öffnen des Hahnes in ein daruntergeführtes Sammelgefäß abgelassen werden kann.

An keiner Stelle bilden die Zellenwände einen Bestandteil der Sammelgefäße für die Produkte. Chlor sowohl wie Natrium können nur mit Eisenwänden in Berührung treten; dies verbürgt die lange Haltbarkeit der Apparatur und gibt zugleich ein beredtes Zeugnis dafür, daß das entwickelte Chlor und also auch die Schmelze in der Elektrolysierzone dauernd hinreichend wasserfrei sind, eine Bedingung, deren Wichtigkeit bereits dargetan wurde; ein nennenswerter Feuchtigkeitsgehalt der Schmelze hätte die bedenklichsten Folgen; praktisch aber liegen die Dinge so, daß in der DOWNS-Zelle Störungen durch zu großen Feuchtigkeitsgehalt niemals auftreten. Die DOWNS-Elektrolyseure können für sehr hohe Stromkapazitäten gebaut werden, und da der Betrieb so großer Zellen einfach und regelmäßig bleibt, bietet dies sehr großen Vorteil.

Behandlung. Wegen der raschen Verkrustung soll das Metall nach ROSENFELD (*B.* 1891, 1658) mit Amylalkohol gereinigt und dann mit Petroleum abgerieben werden. Um es pulverförmig zu erhalten, schüttelt oder rührt man es bei etwa 120° in Petroleum, Toluol oder Xylol. In Stangen- oder Drahtform bringt man es mittels der Natriumpresse. Die Reinigung des Rohmetalls bewerkstelligt man durch Umschmelzen oder, wohl weniger zweckmäßig, nach COULIN (*E. P.* 288 333) durch Eintauchen mittels eines siebförmigen Behälters in geschmolzenes, wasserfreies $CaCl_2$.

Verwendung. Die weitaus größte Menge des Natriums wird auf Natriumcyanid, Natriumamid, Natriumsuperoxyd verarbeitet. Außerdem wird das Metall zu

Reduktionen und Kondensationen in der Industrie der Riechstoffe, für Indigo, pharmazeutische Präparate sowie (laboratoriumsmäßig) zur Herstellung von Natriumamalgam, von reinem Ätznatron und zur Reduktion von Verbindungen seltener oder schwer reduzierbarer Elemente, wie *Ur, Zr, V, Cr, Ti,* gebraucht. Auch für die hüttenmännische Raffination von Stahl hat man es vorgeschlagen (100 *g/t*, A. GLAZUNOW, *Chem. Ztrlbl.* **1930**, II, 3189). Lagermetalle erhalten kleine Zuschläge von *Na*, s. Bd. **II**, 515. Nach der *Electrochem. met. Ind.* **1909**, 136, soll sich *Na* sehr gut zum Entwässern und Trocknen von Transformatorenöl eignen, wodurch dessen Isolierfähigkeit wesentlich erhöht wird. BRANDT will es als Kathode in galvanischen Elementen benutzen (*D. R. P.* 408 435). Die PATENT-TREUHAND GES. F. ELEKTR. GLÜHLAMPEN (*D. R. P.* 513 306) verwendet es zur Füllung elektrischer Leuchtröhren.

Wirtschaftliches und Statistisches. Da das Natrium in weitaus größter Menge zu weiteren Produkten verarbeitet und nur in beschränkten Mengen, worüber nähere Angaben nicht vorliegen, als solches verwendet wird, so ist eine einigermaßen genaue Produktionszahl nicht festzustellen. Man kann annehmen, daß die Weltproduktion über 20 000 *t* hinausgeht, zumal auch der Bedarf an Natriumsuperoxyd, Natriumcyanid und -amid bedeutend ist.

Von Fabriken, die sich vorzugsweise der Herstellung von Natrium widmen und nach dem CASTNER-Verfahren arbeiten, sind zu nennen: In Deutschland die ELEKTROCHEMISCHE FABRIK NATRIUM, Badisch-Rheinfelden, die *Griesheim*, die ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, Berlin (Bitterfeld); die *Scheideanstalt* betreibt in Knapsack eine große Anlage nach DOWNS; außerdem wird noch von einigen Werken der Teerfarbenindustrie, z. B. *I. G.*, Gersthofen, *Ciba*, Monthey, das für ihren Bedarf benötigte Natrium (Natriumamid) hergestellt. In der Schweiz sind 2 Fabriken, in Martigny und die oben genannte in Monthey (*Ciba*, Chloridelektrolyse), in Frankreich die SOC. D'ELECTROCHIMIE, Pomblière (HULIN-Zelle), und die USINES DE RIOUPÉROUX, Gavot-Isère, in England die UNITED ALKALI COMP., Liverpool, in den Vereinigten Staaten Amerikas die VIRGINIA ELECTROLYTIC CO. und die NIAGARA ELECTROCHEMICAL CO. sowie die ROESSLER & HASSLACHER CHEMICAL CO. (DOWNS), endlich in Norwegen eine Fabrik in Vadheim am Sognefjord und eine in Frederiksstad, eine Fabrik in Japan u. s. w. Der Herstellungspreis des Natriums soll etwa 1 M. pro *kg* betragen.

Literatur: ARNDT, Techn. Elektrochemie, Stuttgart 1929. — BECKER, Elektrometallurgie der Alkalimetalle, 1903. — BILLITER, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie. III. Bd. Die Elektrolyse feuerflüssiger Schmelzen, 1918. — Derselbe, Die neueren Fortschritte der techn. Elektrolyse, Halle 1930. — GRUBE, Grundzüge d. Elektrochemie, Stuttgart 1930. — REGELSBERGER, Chemische Technologie der Leichtmetalle und ihrer Legierungen, 1926 (mit zahlreichen Literaturangaben).

F. Regelsberger, J. Billiter.